

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ УСИЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/2D-НАНОНАПОЛНИТЕЛЬ

Г.В. Козлов, И.В. Долбин*

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

ул. Чернышевского 173, г. Нальчик, 360004, КБР, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Показано, что в рамках перколяционной модели усиления полимерные наноструктурированные композиты делятся на три класса: истинные и промежуточные нанокомпозиты, а также микрокомпозиты, причем один и тот же композит может относиться к разным классам в зависимости от содержания 2D-нанонаполнителя (его структуры). Эффективные модули упругости 2D-нанонаполнителя и межфазных областей существенно снижаются в указанной последовательности, что и определяет уменьшение общего модуля упругости этих наноматериалов. Модифицированное правило смесей, оперирующее реальными, а не номинальными, характеристиками компонент композита, корректно описывает модуль упругости наноструктурированных композитов. При прочих равных условиях этот параметр полностью определяется эффективностью переноса механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица – 2D-нанонаполнитель.

1. Введение

В последние несколько лет большое внимание уделяется наноструктурированным полимерным композитам, наполненным новыми двухмерными (2D) нанонаполнителями – нитридом бора [1, 2], графеном [3], оксидом графена [4] и т.п., которые призваны заменить органоглину. Эти новые 2D-нанонаполнители обладают рядом положительных свойств (высокими электропроводностью и модулем упругости, сильной анизотропией и т.п.) и это позволяет предположить, что они могут служить прекрасным наполнителем для полимерных наноструктурированных материалов [3]. Однако, на практике эти ожидания оправдываются далеко не всегда. Так, в случае нитрида бора достаточно сильное повышение модуля упругости (>25 %) продемонстрировали только нанокомпозиты на основе поливинилового спирта и полибензимидазола, а использование ряда других полимерных матриц (эпоксидов, полиметилметакрилата, поликарбоната) не привело к заметному повышению модуля упругости по сравнению с матричным полимером [2]. Очевидно, что указанная проблема требует тщательного изучения.

В настоящее время принято считать, что полимерные нанокомпозиты это класс материалов, имеющих полимерную матрицу и наполненных частицами, чьи исходные размеры находятся в нанометровом диапазоне. Обычно (хотя и достаточно условно) принимается, что указанный диапазон составляет 5-100 нм [5]. Однако, ряд исследований материалов этого класса современными экспериментальными методами

продемонстрировал, что указанные материалы далеко не всегда являются нанокомпозитами [6]. Основной причиной для такого утверждения служит хорошо известный эффект агрегации исходных наночастиц, приводящий к существенным изменениям структуры нанонаполнителя. Поэтому очевидно, что если агрегация приводит к структурным изменениям, то и определение термина «нанокомпозит» должно быть дано в рамках структурных моделей.

В работах [7, 8] было использовано перколяционное соотношение, полученное в работе [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, a – перколяционный индекс, принятый в работе [9] равным 1,7.

Важно, что перколяционный индекс a не является произвольным показателем, а связан с основной характеристикой структуры нанокомпозита, а именно, ее фрактальной размерностью d_f , и в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и третьего подмножеств определяются следующими уравнениями [9]:

$$\beta = 1 / d_f, \quad (2)$$

$$\nu = 2 / d_f, \quad (3)$$

$$t = 4 / d_f. \quad (4)$$

В работе [7] указанные подмножества были идентифицированы применительно к структуре полимерных нанокомпозитов следующим образом: первым подмножеством являются межфазные области, которые служат армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокомпозита как и собственно нанонаполнитель [10, 11], вторым – совокупность межфазных областей и нанонаполнителя, третьим – только нанонаполнитель. Эти классы наноструктурированных композитов были обозначены соответственно как истинные нанокомпозиты, промежуточные нанокомпозиты и микрокомпозиты. Уравнения (1)–(4) позволяют хорошее количественное описание степени усиления полимерных наноструктурированных композитов, но не дают конкретной количественной привязки к структурным компонентам этих наноматериалов. Поэтому целью настоящей работы является определение свойств отдельных компонент структуры наноструктурированных композитов и их влияния на степень усиления этих наноматериалов в целом.

2. Эксперимент

Для подтверждения теоретических моделей были использованы экспериментальные данные для наноструктурированных композитов поливиниловый спирт/нитрид бора (ПВС/НБ) [1], поливинилхлорид/нитрид бора (ПВХ/НБ) с неориентированной и вытянутой до деформации 300 % полимерной матрицей [2] и ряд нанокомпозитов полимер/графен [3]. Кроме того, для целей сравнения использованы экспериментальные данные для нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки (ПММА/УНТ) [12].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены теоретические зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n , рассчитанные согласно уравнениям (1)-(4). Величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [13]:

$$\varphi_n = W_n / \rho_n, \quad (5)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, принятая для всех рассмотренных нанонаполнителей равной 1600 кг/м³ [4].

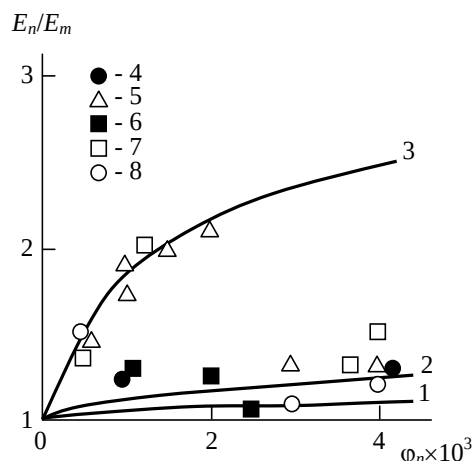


Рис. 1. Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n . 1-3 – расчет по уравнению (1) при $a = \beta = 0,364$ (1), $a = \nu = 0,728$ (2) и $a = t = 1,456$ (3). Экспериментальные данные для наноструктурированных композитов ПВХ/НБ с неориентированной (4) и вытянутой до 300 % (5) полимерной матрицей, ПВС/НБ (6), полимер/графен (7) и ПММА/УНТ (8).

Величина фрактальной размерности d_f структуры моделируемых наноструктурированных композитов изменяется в довольно узком диапазоне $\sim 2,7-2,8$ и поэтому для оценки перколяционных индексов согласно уравнениям (2)-(4) была использована ее средняя величина $d_f = 2,75$.

Кроме того, на рис. 1 приведены экспериментально полученные величины E_n/E_m для указанных выше наноструктурированных композитов. Данные этого рисунка позволяют сделать ряд важных выводов. Во-первых, тип наноструктурированного композита определяет его степень усиления и если для промежуточных нанокомпозитов и микрокомпозитов значения E_n/E_m при одинаковых φ_n достаточно близки и невелики по абсолютной величине, то истинные нанокомпозиты в этом смысле существенно отличаются от двух указанных выше типов. Во-вторых, экспериментальные результаты группируются вокруг теоретически рассчитанных кривых $E_n/E_m(\varphi_n)$. В третьих, в зависимости от типа армирующего элемента один и тот же наноматериал может относиться к разным типам наноструктурированных композитов. В четвертых, полученные согласно уравнениям (2)-(4) перколяционные индексы ($\beta = 0,364$, $\nu = 0,728$ и $t = 1,456$) по абсолютной величине близки к стандартным критическим индексам перколяционных систем [14]. В пятых, и 2D-нанонаполнители, и углеродные нанотрубки подчиняются одним и тем же закономерностям в рамках перколяционной модели усиления полимерных композитов [9] или нанокомпозитов [13].

Рассмотрим структурные основы изменения типа армирующего элемента структуры наноструктурированных композитов и его следствия – вариации степени

усиления. Авторы [10] предложили следующее уравнение для описания свойств компонент нанокомпозитов:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} = (E_{if} - E_n) \frac{d\varphi_{if}}{d\varphi_n} + (\eta_0 E_f^{ef} - E_m), \quad (6)$$

где E_{if} и φ_{if} – модуль упругости и относительная доля межфазных областей, соответственно, E_f^{ef} – эффективный модуль упругости нанонаполнителя, η_0 – фактор ориентации анизотропного нанонаполнителя, принимаемый равным 0,38 [10].

На рис. 2 и 3 приведены зависимости производной $dE_n/d\varphi_n$ от производной $d\varphi_{if}/d\varphi_n$ для трех рассматриваемых типов наноструктурированных композитов, которые соответствуют уравнению (6). При построении графиков величина E_m принималась равной 2 ГПа, а относительная доля межфазных областей φ_{if} определена с помощью следующего перколяционного соотношения [13]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7} \quad (7)$$

Уравнение (6) при использовании графиков рис. 2 и 3 позволяет определить реальные, а не номинальные значения модуля упругости как нанонаполнителя E_f^{ef} , так и межфазных областей E_{if} . Оказалось, что изменение типа наноструктурированных композитов приводит к существенной вариации указанных параметров: для истинных нанокомпозитов $E_f^{ef} = 100$ ГПа при номинальной величине этого модуля $\sim 750-1000$ ГПа [1-4] и $E_{if} = 18,4$ ГПа при номинальной величине модуля упругости матричного полимера $E_m = 2$ ГПа, для промежуточных нанокомпозитов $E_f^{ef} = 84,2$ ГПа, $E_{if} = 7,8$ ГПа и для микрокомпозитов $E_f^{ef} = 6,8$ ГПа, $E_{if} = 2,4$ ГПа. Полученные результаты объясняют приведенные на рис. 1 зависимости $E_n/E_m(\varphi_n)$ и для подтверждения этого вывода можно использовать модифицированное правило смесей [15]:

$$E_n^T = E_f^{ef} \varphi_n + E_{if} \varphi_{if} + E_m (1 - \varphi_n - \varphi_{if}). \quad (8)$$

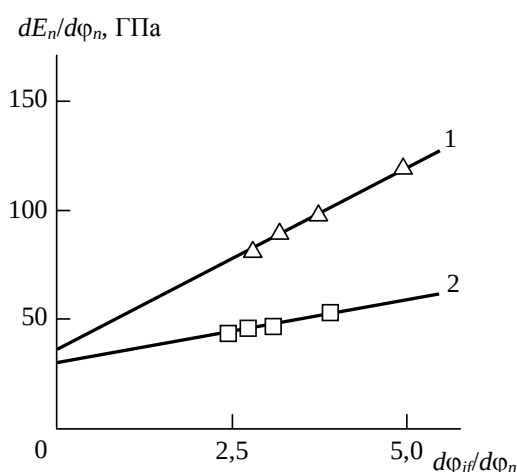


Рис. 2. Зависимости производной $dE_n/d\varphi_n$ от производной $d\varphi_{if}/d\varphi_n$, соответствующие уравнению (6) для истинных (1) и промежуточных (2) нанокомпозитов.

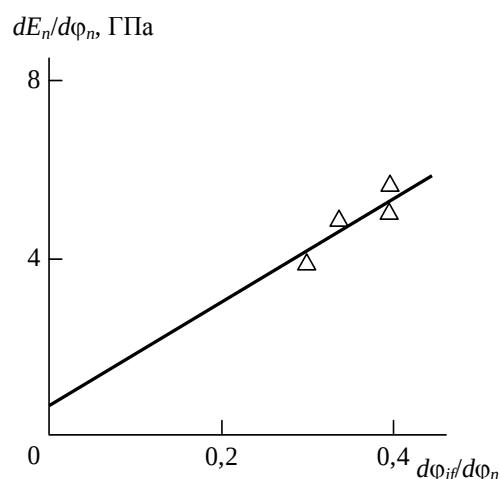


Рис. 3. Зависимость производной $dE_n/d\varphi_n$ от производной $d\varphi_{if}/d\varphi_n$, соответствующая уравнению (6) для микрокомпозитов.

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (8) E_n^T и определенных в рамках перколяционной модели (уравнение (1)) E_n модулей упругости для моделируемых наноструктурированных композитов. Как можно видеть, предложенные модели продемонстрировали хорошее соответствие друг с другом, а с учетом данных рис. 1 – и с экспериментом. Отметим, что правило смесей в той или иной форме часто применяется для описания модуля упругости полимерных композитов вообще [16]. Один из вариантов указанного правила имеет вид [1]:

$$E_n = (\eta_{ef} E_f^{ef} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (9)$$

где η_{ef} – фактор эффективности длины, отражающий зависимость модуля упругости нанокомпозита от длины анизотропной частицы нанонаполнителя.

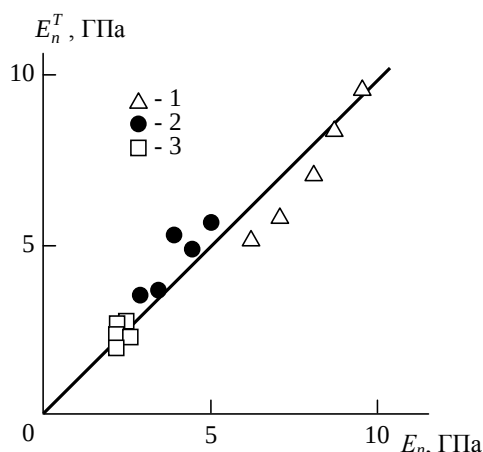


Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно правилу смесей (уравнение (8))

E_n^T и определенных в рамках перколяционной модели (уравнение (1)) E_n значений модуля упругости для истинных (1) и промежуточных (2) нанокомпозитов, а также микрокомпозитов (3).

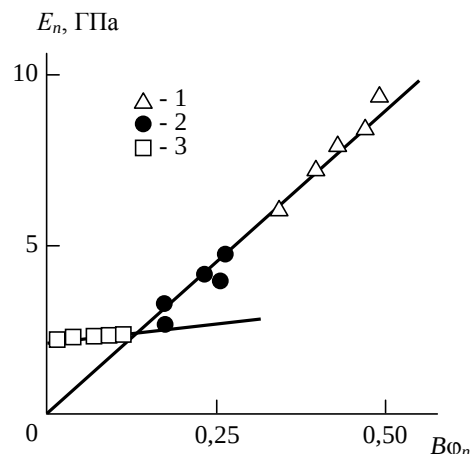


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E_n от параметра $B\varphi_n$.

Обозначения те же, что и на рис. 4.

Правило смесей в любом варианте редко дает хорошее соответствие с экспериментом. Сравнение уравнений (8) и (9) демонстрирует причину такого несоответствия: последнее из них в отличие от первого оперирует номинальными, а не реальными характеристиками компонент полимерного наноструктурированного композита.

В заключение рассмотрим перенос приложенного к образцу механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Этот фактор считается определяющим для усиления полимеров нанонаполнителями. Также предполагается, что он связан с уровнем межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель [2]. Тем не менее, эти предположения носят умозрительный характер, не подтвержденный какими-либо количественными оценками. Авторы [17] получили следующее простое соотношение между безразмерными параметрами B , характеризующим эффективность переноса механического напряжения на межфазной границе, и b_α , характеризующим уровень межфазной адгезии на этой границе:

$$B = 2,7b_\alpha. \quad (10)$$

Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [13]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1,7}, \quad (11)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 2,9.

Параметр b_α позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha=0$ определяет отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_\alpha>1,0$ дает условие реализации эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах [13].

На рис. 5 приведена зависимость модуля упругости E_n рассматриваемых наноструктурированных композитов от параметра $B\varphi_n$. Как и следовало ожидать, наблюдается линейный рост E_n по мере увеличения $B\varphi_n$.

Однако, характер зависимостей $E_n(B\varphi_n)$ для нанокомпозитов (истинных и промежуточных) и микрокомпозитов существенно различается: рост E_n по мере увеличения $B\varphi_n$ гораздо сильнее для нанокомпозитов, что выражается следующими эмпирическими уравнениями:

$$E_n = E_m + 18,1(B\varphi_n - 0,1), \quad \text{ГПа} \quad (12)$$

для нанокомпозитов и

$$E_n = E_m + 2,17B\varphi_n \quad (13)$$

для микрокомпозитов.

Уравнения (12) и (13) демонстрируют, что повышение модуля упругости при прочих равных условиях сильнее для нанокомпозитов по сравнению с микрокомпозитами. Так, при $E_m=2$ ГПа, совершенной межфазной адгезии, т.е. $b_\alpha=1,0$, $B=2,7$ и $\varphi_n=0,1$ модуль упругости микрокомпозита составит 2,59 ГПа или повышение на 30 %, тогда как этот же параметр для нанокомпозита будет равен 5,08 ГПа, что означает его увеличение на 154 %. И в заключение отметим, что величина b_α в случае микрокомпозитов варьируется в интервале 0,37-0,58, что является типичной величиной для этого класса наноструктурированных композитов, т.е. ниже уровня совершенной адгезии [18], а для нанокомпозитов этот параметр изменяется от 1,90 до 12,8, т.е. для них реализуется эффект наноадгезии [13].

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что эффективный модуль упругости нанонаполнителя и соответствующий параметр для межфазных областей последовательно снижаются при переходе от истинных нанокомпозитов к промежуточным и далее к микрокомпозитам. Применение модифицированного, т.е. использующего реальные характеристики компонент наноструктурированных композитов, правила смесей показало, что это является единственной причиной снижения модуля упругости этих наноматериалов при указанном переходе. Эффективность переноса приложенного механического напряжения служит контролирующим фактором, определяющим модуль упругости или степень усиления рассматриваемых материалов. Однако, при одинаковой эффективности переноса напряжения нанокомпозиты дают гораздо более высокий модуль упругости по сравнению с микрокомпозитами. Полученные результаты предполагают, что модуль упругости полимерных композитов контролируется не соответствующим параметром нанонаполнителя или степенью его анизотропии, а структурой нанонаполнителя и, соответственно, долей поверхностей раздела фаз в нанокомпозите. Именно этот принцип был положен в основу создания наноматериалов [19].

Литература

- [1] U. Khan, P. May, A. O'Neill, A.P. Bell, E. Boussac, A. Martin, J. Semple, J.N. Coleman // *Nanoscale* **5** (2013) 581.
- [2] R. Jan, P. May, A.P. Bell, A. Habib, U. Khan, J.N. Coleman // *Nanoscale* **6** (2014) 4889.
- [3] X. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko // *Macromolecules* **43** (2010) 6515.
- [4] Yu. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, G. Shi // *Carbon* **47** (2009) 3538.
- [5] А.Л. Бучаченко // *Успехи химии* **72** (2003) 419.
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика твердого тела* **57** (2015) 961.
- [8] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика и механика материалов* **22** (2015) 101.
- [9] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Синергетика композитных материалов* (НПО ОРИУС, Липецк, 1994).
- [10] J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, M.S. Ferreira // *Polymer* **47** (2006) 8556.
- [11] А.К. Микитаев, Ю.Г. Яновский, Г.В. Козлов // *Физическая мезомеханика* **17** (2014) 71.
- [12] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
- [13] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Зайков, *Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).
- [14] И.М. Соколов // *Успехи физических наук.* **151** (1986) 221.
- [15] Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов, *Структура и адгезионные явления в полимерных системах* (Изд-во «Перо», М., 2016).
- [16] S. Ahmed, F.R. Jones // *Journal of Materials Science* **25** (1990) 4933.
- [17] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика и химия обработки материалов* № **4** (2015) 65.
- [18] Л. Холлидей, Дж. Робинсон, В кн.: *Промышленные полимерные композиционные материалы*. Ред. М. Ричардсон (Химия, М., 1980).
- [19] Р.А. Андриевский // *Российский химический журнал* **46** (2002) 50.

STRUCTURAL ASPECTS OF REINFORCEMENT OF NANOSTRUCTURED COMPOSITES POLYMER/2D-NANOFILLER

G.V. Kozlov, I.V. Dolbin*

FSBEI HE "Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University",

Ul. Chernyshevsky 173, Nalchik, 360004, KBR, Russia

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Abstract. It has been shown that within the frameworks of the percolation model of reinforcement polymer nanostructured composites can be divided onto three classes: true and intermediate nanocomposites and microcomposites also, moreover the same composite can be fall under the different classes depending on 2D-nanofiller content (its structure). The effective moduli of elasticity of 2D-nanofiller and interfacial regions are reduced substantially in the indicated sequence that defines reduction of total modulus of elasticity of these

nanomaterials. The modified rule of mixtures, operating by real, but not nominal characteristics of composite components, describes correctly the modulus of elasticity of nanostructured composites. At other equal conditions this parameter is defined fully by the transfer of mechanical stress efficiency on interfacial boundary polymer matrix – 2D-nanofiller.

References

- [1] U. Khan, P. May, A. O'Neill, A.P. Bell, E. Boussac, A. Martin, J. Semple, J.N. Coleman // *Nanoscale* **5** (2013) 581.
- [2] R. Jan, P. May, A.P. Bell, A. Habib, U. Khan, J.N. Coleman // *Nanoscale* **6** (2014) 4889.
- [3] X. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko // *Macromolecules* **43** (2010) 6515.
- [4] Yu. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, G. Shi // *Carbon* **47** (2009) 3538.
- [5] A.L. Buchachenko // *Achievements of Chemistry* **72** (2003) 419.
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Physics of the Solid State* **57** (2015) 961.
- [8] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Material Physics and Mechanics* **22** (2015) 101.
- [9] A.N. Bobryshev, V.N. Kozomazov, L.O. Babin, V.I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials* (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994). (In Russian).
- [10] J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, M.S. Ferreira // *Polymer* **47** (2006) 8556.
- [11] A.K. Mikitaev, Yu.G. Yanovsky, G.V. Kozlov // *Physical Mesomechanics* **17** (2014) 71.
- [12] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
- [13] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [14] I.M. Sokolov // *Physics-Uspekhi* **151** (1986) 221.
- [15] Kh.Sh. Yakh'yaeva, G.M. Magomedov, G.V. Kozlov, *Structure and Adhesion Phenomena in Polymer Systems* (Pero, Moscow, 2016). (In Russian).
- [16] S. Ahmed, F.R. Jones // *Journal of Materials Science* **25** (1990) 4933.
- [17] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Physics and Chemistry of Materials Processing* № **4** (2015) 65.
- [18] L. Holliday, J.D. Robinson, In book: *Polymer Engineering Composites*. Ed. M.O.W. Richardson (Applied Science Publishers Ltd, London, 1978).
- [19] R.A. Andrievsky // *Russian Chemical Journal* **46** (2002) 50. (In Russian).