

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 541.64: 546.2

## СТРУКТУРНЫЕ ОСНОВЫ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ (НАНОАДГЕЗИИ) В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

<sup>1</sup>Долбин И.В.\*, <sup>2</sup>Доронкина И.Г., <sup>2</sup>Дубовицкая Л.Л., <sup>1</sup>Козлов Г.В.

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса

\*i\_dolbin@mail.ru

*Показано, что уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах зависит от размера исходных наночастиц и быстро снижается по мере их агрегации. Переход от микро- к наноповедению нанонаполнителя происходит при достижении долей поверхностей раздела нанонаполнитель-полимерная матрица своей критической величины, которая служит критерием реализации эффекта наноадгезии.*

**Ключевые слова:** нанокompозит, дисперсный нанонаполнитель, межфазная адгезия, агрегация, наноадгезия, поверхность контакта, поверхности раздела.

## THE STRUCTURAL FUNDAMENTALS OF INTERFACIAL FLHESION (NANOADHESION) IN PARTICULATE-FILLED POLYMER NANOCOMPOSITES

<sup>1</sup>Dolbin I.V., <sup>2</sup>Doronkina I.G., <sup>2</sup>Dubovitskaya L.L., <sup>1</sup>Kozlov G.V.

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>2</sup>Russian State University of Tourism and Service

*It has been shown that level of interfacial adhesion in particulate-filled polymer nanocomposites depends on size of initial nanoparticles and reduces rapidly at their aggregation. The transition from micro- up to nanobehaviour of nanofiller occurs at achievement by fraction division surfaces nanofiller-polymer matrix of its critical value, which serves as criterion of realization of nanoadhesion effect.*

**Keywords:** nanocomposite, particulate nanofiller, interfacial adhesion, aggregation, nanoadhesion, contacting surface, division surface.

Как известно [1], взаимодействие нанонаполнитель-полимерная матрица определяется двумя группами факторов: физическими и/или химическими и структурными. Поверхность дисперсных частиц нанонаполнителя, с которой взаимодействует полимерная матрица, является фрактальным объектом [2]. Это означает, что число мест контакта нанонаполнитель-полимерная матрица  $N_u$  зависит от размерности доступной для такого контакта (неэкранированной) поверхности частицы  $d_u$  и определяется следующим образом [3]:

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

где  $R_{agr}$  – радиус агрегата исходных частиц нанонаполнителя.

Однако, соотношение (1) дает величину  $N_u$  только для одной частицы (агрегата частиц) нанонаполнителя, тогда как в реальном нанокompозите существует их большое количество. Суммарное количество мест контакта  $N_u^{сум}$  можно определить следующим образом [1]:

$$N_u^{сум} \sim \frac{N_u}{\varphi_n}, \quad (2)$$

где  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Оценить уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах можно с помощью безразмерного параметра  $b_\alpha$ , который дает не только количественную, но и качественную градацию указанного уровня [1]. Так, условие  $b_\alpha=0$  определяет отсутствие межфазной адгезии,  $b_\alpha=1,0$  означает совершенную (по Кернеру) адгезию и  $b_\alpha>1,0$  дает критерий реализации типичного для полимерных нанокompозитов эффекта – наноадгезии. Ранее было показано, что увеличение  $N_u^{сум}$  приводит к росту  $b_\alpha$  согласно соотношению [1]:

$$b_\alpha \sim N_u^{сум}. \quad (3)$$

По существу, соотношение (3) определяет влияние на  $b_\alpha$  структурного фактора. Целью настоящей работы является исследование влияния структурного фактора на уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства марки «Каплен» 01030 со средневесовой молекулярной массой  $(2-3) \times 10^5$  и индексом полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя применялись: наноразмерный карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде компаунда марки Nano-Cal P-1014 (производство Китай) с размером частиц 80 нм и массовым содержанием 1–7 масс. % и глобулярный нанокуглерод (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 масс. %.

Нанокompозиты ПП/ $\text{CaCO}_3$  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 62-2018. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Величину параметра  $b_\alpha$  можно определить в рамках молекулярной концепции усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов с помощью следующего уравнения [1]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{cm} b_\alpha}{D_q^{1/2}}, \quad (4)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модуль упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления),  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя,  $l_{cm}$  – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы,  $D_q$  – диаметр исходных частиц нанонаполнителя.

Величина  $l_{cm}$  определяется следующим образом [4]:

$$l_{cm} = l_0 C_\infty, \quad (5)$$

где  $l_0$  – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПП [4],  $C_\infty$  – характеристическое отношение, которое связано с фрактальной размерностью  $d_f$  структуры нанокompозита уравнением [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (6)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d = 3$ ).

В свою очередь, величина  $d_f$  определяется согласно уравнению [5]:

$$d_f = (d - 1)(d + \nu), \quad (7)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [6]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (8)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести нанокompозита.

Для определения параметров, входящих в уравнения (1) и (2), использованы следующие методики. Диаметр агрегатов частиц нанонаполнителя  $D_{aep}$  ( $R_{aep} = D_{aep}/2$ ) определен с помощью следующего уравнения [7]:

$$k(\rho)\lambda = \left[ \left( \frac{0,251\pi D_{aep}^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{aep}}{2}, \quad (9)$$

где  $k(\rho)$  – параметр агрегации,  $\lambda$  – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в полимерном нанокompозите. Подробная методика определения параметра  $k(\rho)$  приведена в работе [7].

Размерность незранированной поверхности агрегатов частиц нанонаполнителя  $d_u$  определяется следующим образом [3]:

$$d_u = (d_n - 1) + \frac{d - d_n}{d_w}, \quad (10)$$

где  $d_w$  – размерность траекторий частиц (в данном случае – сегментов полимерной матрицы), которую можно определить согласно правилу Аарони – Штауффера [1]:

$$d_w = d_n + 1. \quad (11)$$

В свою очередь, размерность поверхности агрегатов частиц нанонаполнителя  $d_n$  определяется с помощью уравнения [1]:

$$S_u = 1,5 \times 10^3 R_{aep}^{d_n - d}, \quad (12)$$

где  $S_u$  – удельная поверхность агрегатов частиц нанонаполнителя, которая может быть определена следующим образом [8]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_{aep}}, \quad (13)$$

где  $\rho_n$  – плотность нанонаполнителя, оцениваемая для наночастиц согласно формуле [1]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \text{ кг/м}^3. \quad (14)$$

В уравнениях (12) и (14) величина  $S_u$  дается в м<sup>2</sup>/г,  $R_{aep}$  и  $D_q$  – в нм.

И наконец, величину  $\varphi_n$  можно определить из хорошо известного уравнения [1]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}. \quad (15)$$

На рис. 1 приведены зависимости  $b_\alpha$  от параметра ( $N_u/\varphi_n$ ), который дан в относительных единицах, для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО<sub>3</sub>. Как можно видеть, эти зависимости достаточно хорошо аппроксимируются прямыми, проходящими через начало координат, но имеющими очень различающийся наклон (более чем на порядок). Нормализовать эти зависимости можно в предположении, что их наклон определяется диаметром исходных частиц нанонаполнителя  $D_q$ . Тогда, полагая, что верхняя размерная граница интервала наночастиц равна 100 нм [9], получим:

$$b_\alpha = \frac{3,78 \times 10^{-3}}{D_q} \left( \frac{N_u}{\varphi_n} \right). \quad (16)$$

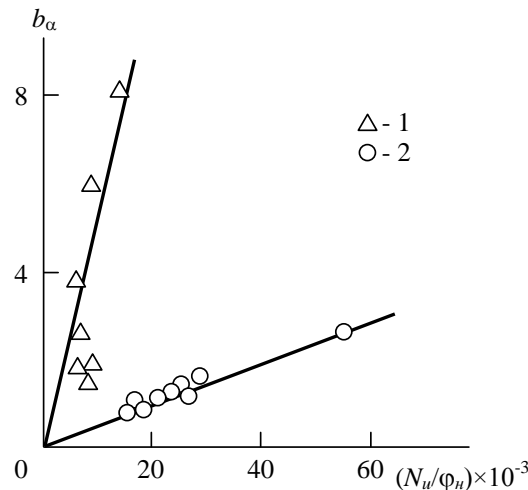


Рис. 1. Зависимости параметра  $b_\alpha$  от комплексной характеристики  $N_u/\varphi_n$  для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ $\text{CaCO}_3$  (2)

На рис. 2 приведена зависимость  $b_\alpha$  от нормированной переменной  $3,78 \times 10^{-3}/D_u(N_u/\varphi_n)$  для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, в этом случае получена общая корреляция  $b_\alpha$  и указанного структурного параметра, но для нанокompозитов ПП/ГНУ при  $W_n \geq 2$  масс. % величина  $b_\alpha$  уже не зависит от структуры нанонаполнителя и равна  $\sim 1,77-1,88$ . Для нанокompозитов ПП/ $\text{CaCO}_3$  эта вариация при тех же значениях  $W_n$  также невелика и составляет  $1,02-1,63$ . Рассмотрим причины этого эффекта. Как известно [10], нанокompозиты от традиционных композитов отличает большая доля поверхностей раздела фаз, которая является решающим фактором в определении их структуры и свойств. Предполагается, что в случае нанокompозитов относительная доля поверхности раздела фаз  $\varphi_{\text{разд}} \geq 0,5$ . Величина  $\varphi_{\text{разд}}$  определяется следующим образом [10]:

$$\varphi_{\text{разд}} = \frac{3l_{\text{мф}}}{D_{\text{агр}}}, \quad (17)$$

где  $l_{\text{мф}}$  – толщина межфазного слоя на границе раздела нанонаполнитель-полимерная матрица.

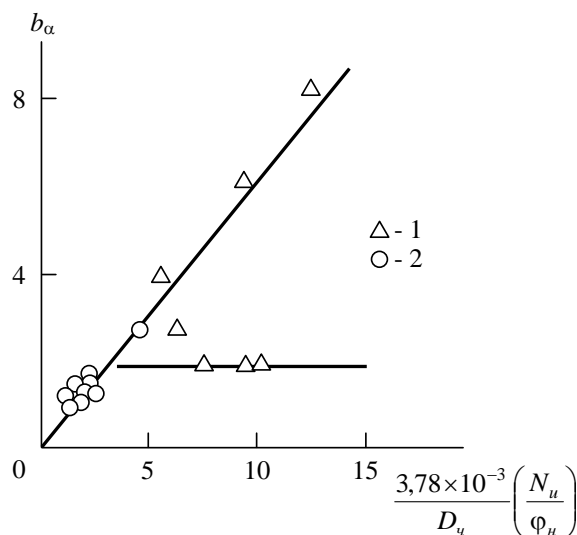


Рис. 2. Зависимость параметра  $b_\alpha$  от нормализованной комплексной характеристики  $(3,78 \times 10^{-3}/D_u)(N_u/\varphi_n)$  для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ $\text{CaCO}_3$  (2)

Для расчета величины  $l_{\text{мф}}$  сначала определяется относительная доля межфазных областей  $\varphi_{\text{мф}}$  с помощью следующего перколяционного соотношения [1]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})^{1,7}. \quad (18)$$

Затем можно рассчитать величину  $l_{mf}$ , используя уравнение [1]:

$$\varphi_{mf} = \varphi_n \left[ \left( \frac{R_{acr} + l_{mf}}{R_{acr}} \right)^3 - 1 \right]. \quad (19)$$

На рис. 3 приведена зависимость  $b_\alpha(\varphi_{разд})$  для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, для наносистем ( $\varphi_{разд} \geq 0,5$ ) наблюдается быстрый рост  $b_\alpha$  по мере увеличения  $\varphi_{разд}$ , тогда как для микросистем ( $\varphi_{разд} < 0,5$ ) повышение  $b_\alpha$  по мере роста  $\varphi_{разд}$  слабое и величина  $b_\alpha$  в этом случае варьируется в пределах  $\sim 1,0-1,8$  для обоих рассматриваемых нанокомпозитов.

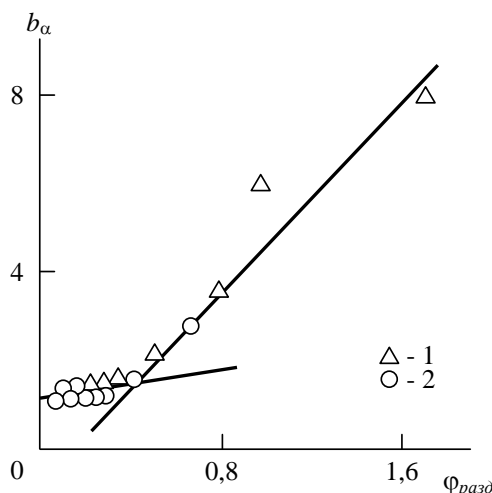


Рис. 3. Зависимость параметра  $b_\alpha$  от относительной доли поверхности раздела нанонаполнитель-полимерная матрица  $\varphi_{разд}$  для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО<sub>3</sub> (2)

Характерно, что переход от нано- к микросистемам происходит в интервале  $D_{acr} = 70 - 100$  нм, что соответствует указанной выше верхней границе размерного интервала наночастиц [9]. Нетрудно видеть, что данные рис. 3 объясняют причину появления эффекта наноадгезии: таковой является увеличение поверхности раздела фаз нанонаполнитель-полимерная матрица выше предельной величины, допустимой для микросистем.

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах определяется размером исходных частиц нанонаполнителя, но его величина быстро снижается по мере агрегации указанных частиц. Иначе говоря, уровень межфазной адгезии контролируется характеристиками как исходных наночастиц, так и их агрегатов. Переход от нано- к микроповедению нанонаполнителя определяется достижением предельной величины поверхности раздела нанонаполнитель-полимерная матрица, которая является критерием реализации эффекта наноадгезии.

### Библиография

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Зайков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // Nature. 1984. V. 308, N 5959. P. 261–263.
3. Meakin P., Coniglio A., Stanley H.E., Witten T.A. Scaling properties for the surfaces of fractal and nonfractal objects: an infinite hierarchy of critical exponents // Phys. Rev. A. 1986. V. 34, N 4. P. 3325–3340.
4. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
5. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
6. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
7. Козлов Г.В., Зайков Г.Е., Стоянов О.В., Кочнев А.М. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 128 с.
8. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
9. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
10. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.