

ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ТАКТОИДОВ ОРГАНОЛИНЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

¹Долбин И.В.*, ²Кудрова Е.Г., ²Давыдова В.В., ¹Козлов Г.В.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что модуль упругости нанокompозитов полимер/органоглина не зависит от соответствующего параметра для нанонаполнителя, а определяется жесткостью межфазных областей, которая превышает жесткость полимерной матрицы примерно на порядок. Структура агрегатов (тактоидов) органоглины (интеркалированная или эсфолированная) существенно влияет на их модуль упругости.

Ключевые слова: полимер, нанокompозит, органоглина, тактоид, модуль упругости, межфазные области.

THE EFFECTIVE ELASTIC MODULUS OF ORGANOCCLAY TACTOIDS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

¹Dolbin I.V., ²Kudrova E.G., ²Davydova V.V., ¹Kozlov G.V.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

It has been shown that the elastic modulus of nanocomposites polymer/organoclay is independent on corresponding parameter for nanofiller, but it is defined by stiffness of interfacial regions, which is larger over one order than stiffness of polymer matrix. The aggregates (tactoids) structure (intercalated one exfoliated one) influences substantially on their modulus of elasticity.

Keywords: polymer, nanocomposite, organoclay, tactoid, elastic modulus, interfacial regions.

Как хорошо известно [1], верхняя граница модуля упругости полимерных композитов E_k в рамках микромеханических моделей определяется следующим образом:

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

где E_m и E_{nan} – модули упругости матричного полимера и наполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Уравнение (1) представляет собой так называемую параллельную модель, предполагающую, что в обоих фазах композита реализуется однородная деформация. Однако на практике уравнение (1) дает сильно завышенные значения модуля упругости E_k . Одной из причин этого эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей [2], которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя. Кроме того, существует эффект переноса приложенного механического напряжения на межфазной границе полимер-наполнитель, который тем сильнее, чем выше уровень межфазной адгезии на указанной границе [3]. Целью настоящей работы является определение факторов, влияющих на эффективный модуль упругости агрегатов (тактоидов) органоглины в полимерных нанокompозитах.

Для решения поставленной задачи были отобраны литературные данные для нанокompозитов полимер/органоглина с максимально возможной вариацией модуля упругости матричного полимера E_m . Используются данные для 11 нанокompозитов полимер/органоглина на основе следующих полимеров: поливинилхлоридный пластикат [3], полиэтилен низкой плотности [4], линейный полиэтилен низкой плотности [5], полилактонная кислота [6], полипропилен [7, 8], полиэтилен высокой плотности [9, 10], полиэтиленереф-

талат [11], полиамид-6 [12] и полиимид [13]. Для указанных полимеров величина E_m варьировалась в пределах 64–3800 МПа, т.е. примерно в 60 раз, а модуль упругости нанокompозитов E_n на их основе – в интервале 150–10 300 МПа.

Авторы [14] предложили использовать для определения модуля упругости E_n нанокompозитов модифицированный вариант уравнения (1):

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

где E_m и E_{nan} – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $b < 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном нанокompозите. Параметр bE_{nan} по существу представляет собой эффективный модуль нанонаполнителя или, более точно, его агрегатов (в случае органолины – тактоидов).

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [2]:

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

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [2]:

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

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

В случае органолины параметр D_c определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины – длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 1 нм, соответственно [2].

Для полимерных нанокompозитов перенос приложенного к образцу механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется уровнем межфазной адгезии, характеризуемым безразмерным параметром b_α , который можно рассчитать с помощью следующего перколяционного соотношения [2]:

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

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органолины и 2,910 – для эффолированной [2], а отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита.

Отметим, что параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [2].

Расчет согласно уравнению (2) продемонстрировал большое изменение параметра bE_{nan} в пределах 1,26–146 ГПа для рассматриваемых нанокompозитов. Напомним, что для органолины величина $E_{nan} \approx 400$ ГПа [2]. Характерно, что величина bE_{nan} тем выше, чем больше модуль упругости матричного полимера E_m . Поэтому было сделано предположение, что эффективный модуль упругости нанонаполнителя bE_{nan} определяется двумя параметрами: уровнем межфазной адгезии, характеризуемым параметром b_α , и модулем упругости собственно агрегата (тактоида) органолины $E_{такт}$. Тогда уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + b_\alpha E_{такт} \varphi_n. \quad (6)$$

На рис. 1 приведено соотношение модулей упругости тактоида органолины $E_{такт}$, рассчитанного согласно уравнению (6), и модуля упругости матричного полимера E_m для рассматриваемых нанокompозитов. Как следует из данных этого рисунка, между параметрами $E_{такт}$ и E_m наблюдается линейная корреляция, которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{такт} = 8,33E_m. \quad (7)$$

Уравнение (7) предполагает, что параметр $E_{такт}$ по своему физическому смыслу является модулем упругости областей полимера между пластинами органолины в тактоиде, который выше модуля упругости исходного матричного полимера E_m за счет изменения конформации полимерных цепей в таком ограниченном пространстве.

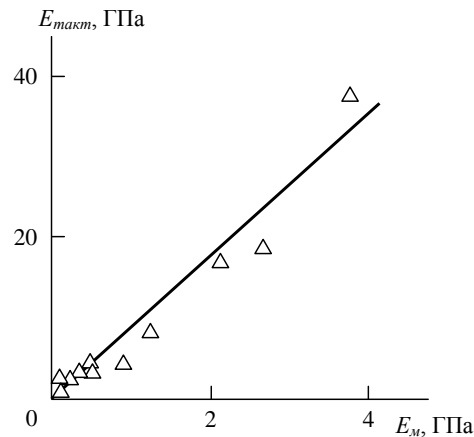


Рис. 1. Зависимость модуля упругости тактоидов органоглины $E_{такт}$ от модуля упругости матричного полимера E_M для нанокомпозитов полимер/органоглина

Отметим, что авторы [2] рассматривают эти области как межфазные, а их гораздо более высокий (почти на порядок) модуль упругости по сравнению с объемной полимерной матрицей делает эти области таким же армирующим структурным элементом нанокомпозита как и собственно нанонаполнитель. Это обстоятельство позволило получить следующее модифицированное уравнение для определения степени усиления E_n/E_M полимерных нанокомпозитов [2]:

$$\frac{E_n}{E_M} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{мф})^{1,7}, \quad (8)$$

где $\varphi_{мф}$ – относительная доля межфазных областей, которая в первоначальном варианте для случая композитов не учитывалась.

Авторы [16] использовали наноскопические методики для экспериментального определения модуля упругости межфазных областей $E_{мф}$ и получили следующие значения этого параметра для нанокомпозитов бутадиен-стирольный каучук/наношунгит: $E_{мф}=810-1147$ МПа, который сравним с модулем упругости наносунгита $E_{нан}=1485$ МПа и превышает модуль матричного полимера ($E_M=135$ МПа) в 6,0-8,5 раз, что хорошо согласуется с данными рис. 1.

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально E_n и рассчитанных согласно уравнениям (6) и (7) E_n^T значений модуля упругости для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина [9].

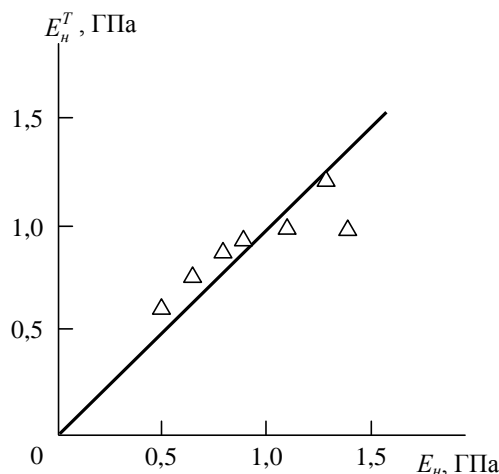


Рис. 2. Сравнение полученных экспериментально E_n и рассчитанных согласно уравнениям (6) и (7) E_n^T значений модуля упругости для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина.

Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента за исключением одной точки данных, которая показала заниженную величину E_n^T . Указанный нанокомпозит имеет эсфолированную структуру органоглины, тогда как остальные – интеркалированную. Следовательно, изменение структуры органоглины в полимерном нанокомпозите означает существенное (почти в два раза) изменение постоян-

ного коэффициента в уравнении (7), который равен 8,33 для интеркалированной органоглины и ~ 16,5 – для эсфолированной. Вероятно, этот эффект обусловлен гораздо лучшими условиями упаковки (ориентации) полимерных цепей на свободных поверхностях эсфолированной органоглины по сравнению с «внутригаллерейными» прослойками тактоида интеркалированной органоглины, где существуют сильные стерические ограничения для упаковки цепей.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что модуль упругости нанокompозитов полимер/органоглина не зависит от модуля упругости собственно органоглины, а определяется жесткостью межфазных областей. Кроме того, существенную роль в усилении указанных нанокompозитов, а именно, в переносе механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-органоглина играет уровень межфазной адгезии. Показано, что модуль упругости межфазных областей примерно на порядок превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы, что делает указанные области армирующим элементом структуры нанокompозита наряду с органоглиной. Существенное влияние на величину модуля упругости тактоидов органоглины оказывает ее структура (интеркалированная или эсфолированная).

Библиография

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25, N 12. P. 4933–4942.
2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
3. Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных нанокompозитах // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 20. С. 97–101.
4. Durmus A., Woo M., Kasgöz A., Macosko C.W., Tsapatsis M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties // *Europ. Polymer J.* 2007. V. 43, N 11. P. 3737–3749.
5. Hotta S., Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays // *Polymer*. 2004. V. 45, N 23. P. 7639–7654.
6. Chang J.-H., An Y.U., Cho D., Giannelis E.P. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica // *Polymer*. 2003. V. 44, N 11. P. 3715–3720.
7. Gianelli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R.C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46, N 22. P. 7037–7046.
8. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45, № 11. С. 1885–1899.
9. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D'Souza N.A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity // *Polymer*. 2005. V. 46, N 23. P. 7323–7333.
10. Pegoretti A., Dorigato A., Penati A. Tensile mechanical response of polyethylene-clay nanocomposites // *EXPRESS Polymer Lett.* 2007. V. 1, N 3. P. 123–131.
11. Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.L., Im S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers // *Polymer*. 2004. V. 45, N 3. P. 919–926.
12. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. Effect of melt processing on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites // *Polymer*. 2001. V. 42, N 24. P. 9513–9522.
13. Liang Z.-M., Yin J., Xu H.-J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable rigid-rod aromatic amine modifiers // *Polymer*. 2003. V. 44, N 5. P. 1391–1399.
14. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпокси-аминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолек. соед. А*. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.
15. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
16. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наноразмерными наполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление. // *Физическая мезомеханика*. 2012. Т. 15, № 6. С. 21–34.