



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2018.4.4>

УДК 541.64

ББК 24.4

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ УСИЛЕНИЯ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Патимат Гаджиевна Ризванова

Старший лаборант кафедры физики и методики преподавания,
Дагестанский государственный педагогический университет
patimat698@mail.com
ул. М. Ярагского, 57, 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, Российская Федерация

Гасан Мусаевич Магомедов

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики и методики преподавания,
Дагестанский государственный педагогический университет
gasan_mag@mail.ru
ул. М. Ярагского, 57, 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, Российская Федерация

Георгий Владимирович Козлов

Старший научный сотрудник управления научных исследований и инновационной деятельности,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
i_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 173, 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, Российская Федерация

Аннотация. Показано, что уровень агрегации частиц дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита контролируется двумя основными факторами: размером его исходных частиц и условиями получения наноматериала, причем влияние первого фактора преобладает. Процесс агрегации нанонаполнителя существенно влияет на уровень межфазной адгезии и, как следствие, на конечные свойства нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, дисперсный нанонаполнитель, агрегация, перколяция, межфазная адгезия, характеристическое отношение.

Введение

Как известно [7], в случае дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов принято полагать, что уменьшение размеров дисперсных наночастиц приводит к сильному увеличению их степени усиления E_n/E_m (где E_n и E_m –

соответственно модуль упругости нанокompозита и матричного полимера). Однако так же хорошо известно [3], что уменьшение размеров частиц нанонаполнителя интенсифицирует процесс их агрегации, что в конечном итоге резко повышает эффективный размер нанонаполнителя в полимерной матрице. Так, авторы

работы [3] показали, что параметр агрегации $k(\rho)$ зависит от удельной поверхности S_u исходных наночастиц следующим образом:

$$k(\rho) = 7,5 \times 10^{-3} S_u \quad (1)$$

где S_u дается в $\text{м}^2/\text{г}$.

В свою очередь, величина S_u зависит от диаметра наночастиц $D_{\text{ч}}$ согласно уравнению [6]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_{\text{ч}}} \quad (2)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя.

Поэтому возникает вопрос, какой нанонаполнитель эффективнее с практической точки зрения – имеющий малые размеры исходных частиц, но сильно агрегирующий, или имеющий относительно большие размеры наночастиц, но слабо агрегирующий. Целью настоящей работы является ответ на поставленный выше вопрос, для чего были использованы два дисперсно-наполненных полимерных нанокompозита, имеющие одинаковую полимерную матрицу, но наполненные дисперсным наполнителем, чьи размеры исходных частиц различались примерно в 15 раз.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства марки «Каплен» 01 030 со среднемолекулярной массой $(2-3) \times 10^5$ и индексом полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя применялись: наноразмерный карбонат кальция (CaCO_3) в виде компаунда марки Nan-Cal P-1014 (производство Китай) с размером частиц 80 нм и массовым содержанием 1–7 масс. % и глобулярный нанопульвер (ГНУ) (производство 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/ CaCO_3 и ПП/ГНУ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производ-

ство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 минут. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) 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 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Исследовать влияние размера исходных частиц нанонаполнителя на степень усиления E_n/E_m полимерных нанокompозитов можно с помощью двух теоретических моделей: перколяционной и молекулярной [5]. Первая из указанных моделей оперирует следующим уравнением [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n c b_\alpha)^{1,7} \quad (3)$$

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя; c – коэффициент пропорциональности между φ_n и относительной долей межфазных областей; b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии нанонаполнитель – полимерная матрица.

Величина φ_n определяется из хорошо известного уравнения [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n} \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя; ρ_n – его плотность, оцениваемая в случае наночастиц следующим образом [5]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{ч}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3 \quad (5)$$

где $D_{\text{ч}}$ – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

Величина c принята равной 1,05 для дисперсных наночастиц [5], а параметр b_α сни-

жается по мере роста ϕ_n , что обусловлено агрегацией нанонаполнителя: для нанокомпозитов ПП/ГНУ в интервале 9,20–1,50 и для ПП/ CaCO_3 – в интервале 2,60–0,80. В дальнейшем для простоты оценок было принято: для нанокомпозитов ПП/ГНУ $b_\alpha = \text{const} = 1,50$ и для ПП/ CaCO_3 – $b_\alpha = \text{const} = 1,0$.

На рисунке 1 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (3), то есть перколяционной модели, величин степени усиления E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента: их среднее расхождение составляет 8 % для нанокомпозитов ПП/ГНУ и 2,5 % – для ПП/ CaCO_3 . Основной вклад в указанное расхождение вносит принятое выше допущение $b_\alpha = \text{const}$.

Молекулярная модель использует для определения степени усиления дисперсно-наполненных нанокомпозитов следующее уравнение [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{cr} b_\alpha}{D_q^{1/2}}, \quad (6)$$

где l_{cr} – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы.

Величина l_{cr} определяется следующим образом [4]:

$$l_{cr} = l_0 C_\infty, \quad (7)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПП [4]; C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [2] и может быть рассчитано из уравнения [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (8)$$

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

Размерность d_f определяется следующим образом [1]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (9)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью следующего соотношения [5]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (10)$$

где σ_T и E_n – соответственно предел текучести и модуль упругости нанокompозита.

Значения параметра b_α приняты такими же, как и ранее. На рисунке 2 приведено срав-

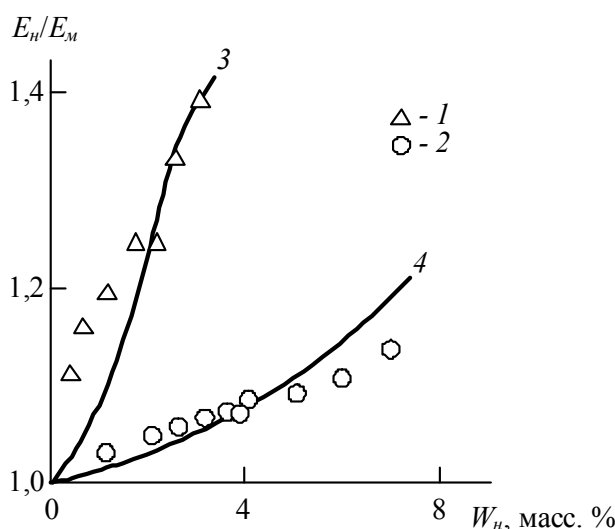


Рис. 1. Зависимости степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4): 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчет согласно уравнению (3)

нение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (6) значений степени усиления E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов. Как следует из этого сравнения, вновь получено достаточно хорошее соответствие экспериментальных данных и расчетов согласно молекулярной концепции усиления – их среднее расхождение составляет 7,5 % для нанокомпозитов ПП/ГНУ и 1,0 % – для ПП/ CaCO_3 .

Следовательно, изложенные выше оценки предполагают, что основным фактором в определении степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов является размер исходных частиц нанонаполнителя

ля [в уравнении (3) он определяет основную характеристику нанокомпозита – объемное содержание нанонаполнителя]. Тем не менее агрегация частиц нанонаполнителя также играет существенную (и отрицательную) роль – ее усиление по мере роста φ_n , обнаруженное для всех классов нанокомпозитов [6], снижает уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_α , и уменьшает тем самым степень усиления нанокомпозитов [см. уравнения (3) и (6)]. Снижение уровня межфазной адгезии также зависит от размера исходных наночастиц. Так, введение 3 масс. % нанонаполнителя снижает величину b_α в 6 раз для

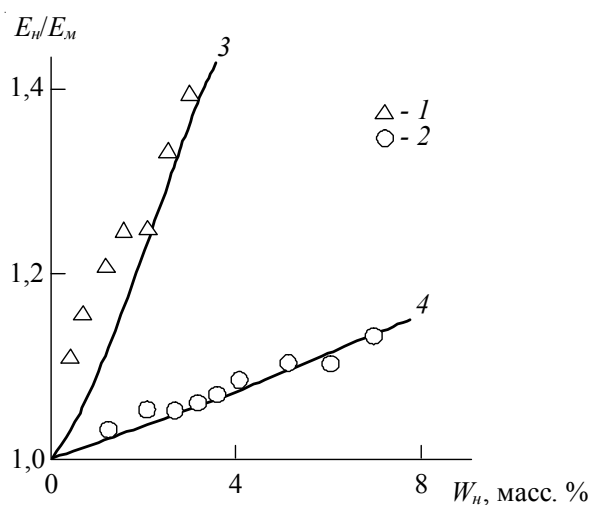


Рис. 2. Зависимости степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4):
1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчет согласно уравнению (6)

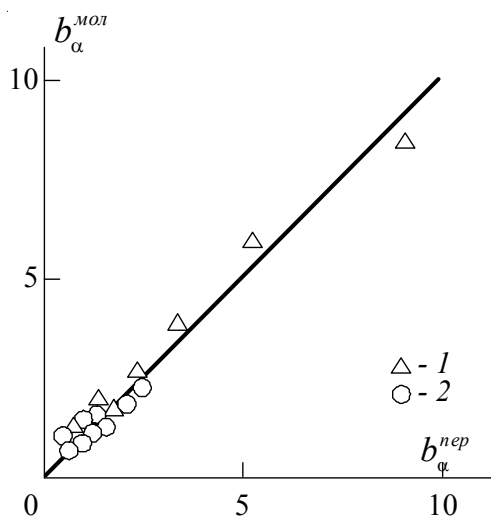


Рис. 3. Сравнение значений параметра b_α , рассчитанных согласно уравнениям (3) ($b_\alpha^{пер}$) и (6) ($b_\alpha^{мол}$) для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2)

нанокompозитов ПП/ГНУ и только в 2 раза – для ПП/СаСО₃.

И в заключение рассмотрим один важный аспект использованных выше моделей усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. Обе указанные модели включают параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии, который может быть рассчитан согласно экспериментальным значениям E_H/E_M из уравнений (3) ($b_\alpha^{\text{пер}}$) и (6) ($b_\alpha^{\text{мол}}$). На рисунке 3 приведено сравнение параметров $b_\alpha^{\text{пер}}$ и $b_\alpha^{\text{мол}}$, которое показало их достаточно хорошее соответствие (среднее расхождение $b_\alpha^{\text{пер}}$ и $b_\alpha^{\text{мол}}$ составляет ~11 %).

Таким образом, несмотря на различные критерии вывода указанных уравнений [6], их разную функциональную форму, параметр b_α , рассчитанный согласно упомянутым выше моделям, имеет практически одинаковые абсолютные величины. Это обстоятельство подтверждает физическую реальность указанной характеристики и возможность ее использования при описании структуры и свойств полимерных нанокompозитов [5].

Выводы

Следовательно, результаты настоящей работы показали влияние двух конкурирующих факторов (размера исходных частиц нанонаполнителя и уровня их агрегации) на степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов, причем влияние первого из указанных факторов превалирует. Улучшение свойств полимерных нанокompозитов с практической точки зрения может быть достигнуто как уменьшением размера исходных частиц нанонаполнителя, так и подавлением процесса их агрегации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баланкин, А. С. Синергетика деформируемого тела / А. С. Баланкин. – М. : Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. – 404 с.
2. Будтов, В. П. Физическая химия растворов полимеров / В. П. Будтов. – СПб. : Химия, 1992. – 384 с.

3. Козлов, Г. В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов. – Новосибирск : Наука, 1994. – 261 с.

4. Козлов, Г. В. Структура аморфного состояния полимеров / Г. В. Козлов, Е. Н. Овчаренко, А. К. Микитаев. – М. : Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.

5. Микитаев, А. К. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений / А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 2009. – 278 с.

6. Синергетика композитных материалов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Л. О. Бабин, В. И. Соломатов. – Липецк : НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.

7. Edwards, D. C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement / D. C. Edwards // *Macromolecules*. – 1990. – Vol. 25, № 12. – P. 4175–4185.

REFERENCES

1. Balankin A.S. *Sinergetika deformiruemogo tela* [Synergetics of a Deformable Body]. Moscow, Izd-vo Ministerstva oborony SSSR, 1991. 404 p.
2. Budtov V.P. *Fizicheskaya khimiya rastvorov polimerov* [Physical Chemistry of Polymer Solutions]. Saint Petersburg, Khimiya Publ., 1992. 384 p.
3. Kozlov G.V., Sanditov D.S. *Angarmonicheskie efekty i fiziko-mekhanicheskie svoistva polimerov* [Unharmonic Effects and Physical-Mechanical Properties of Polymers]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 261 p.
4. Kozlov G.V., Ovcharenko E.N., Mikitaev A.K. *Struktura amorfного sostoyaniya polimerov* [The Structure of the Amorphous State of Polymers]. Moscow, Izd-vo RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2009. 392 p.
5. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Polimernye nanokompозиты: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozheniy* [Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications]. Moscow, Nauka Publ., 2009. 278 p.
6. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Babin L.O., Solomatov V.I. *Sinergetika kompozitnykh materialov* [Synergetics of Composite Materials]. Lipetsk, NPO ORIUS Publ., 1994. 154 p.
7. Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. *Macromolecules*, 1990, vol. 25, no. 12, pp. 4175–4185.

THE SIZE EFFECT OF STRENGTHENING FOR DISPERSION-FILLED POLYMER NANOCOMPOSITES

Patimat G. Rizvanova

Senior Laboratory Assistant, Department of Physics and Teaching Methods,
Dagestan State Pedagogical University
patimat698@mail.com
M. Yaragskogo St., 57, 367003 Makhachkala, Russian Federation

Gasan M. Magomedov

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Head of Department of Physics and Teaching Methods,
Dagestan State Pedagogical University
gasan_mag@mail.ru
M. Yaragskogo St., 57, 367003 Makhachkala, Russian Federation

Georgiy V. Kozlov

Senior Researcher, Department of Research and Innovation Activity,
Kabardino-Balkar State University named after Kh.M. Berbekov
i_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 173, 360004 Nalchik, Russian Federation

Abstract. In the case of dispersion-filled polymer nanocomposites, it is assumed that a decrease in the size of dispersed nanoparticles leads to a strong increase in their degree of amplification. However, it is known that reducing the size of nanofiller particles intensifies the process of their aggregation, which ultimately dramatically increases the effective size of the nanofiller in the polymer matrix. Therefore, the question arises which nanofiller is more effective from a practical point of view – one having a small size of the initial particles, but highly aggregated, or another having a relatively large size of nanoparticles, but poorly aggregated. The aim of this work is to answer the above question. We have used two dispersion-filled polymer nanocomposites having the same polymer matrix, but filled with a dispersed filler, which size of the original particles differed by about 15 times.

It is shown that the level of aggregation of dispersed nanofiller particles in the polymer matrix of the nanocomposite is controlled by two main factors: the size of its initial particles and the conditions for obtaining the nanomaterial, and the influence of the first factor prevails. The process of nanofiller aggregation significantly affects the level of interfacial adhesion and, as a consequence, the final properties of nanocomposites.

Key words: nanocomposite, dispersion nanofiller, aggregation, percolation, interfacial adhesion, characteristic ratio.