

14,07

## К вопросу об определении термина „наноккомпозит“ — наноструктурированные композиты полимер/органоглина

© А.К. Микитаев, Г.В. Козлов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: i\_dolbin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2016 г.)

Показано, что введение в полимерную матрицу частиц наполнителя, чьи исходные размеры находятся в нанометровом диапазоне, не обязательно приводит к образованию истинного наноматериала (наноккомпозита). Для достижения этой цели необходима реализация определенной структуры наполнителя в полимерной матрице. В случае наноструктурированных композитов полимер/органоглина истинный наноккомпозит можно получить только при условии эсфолированной структуры органоглины. Переход от микрокомпозита к истинному наноккомпозиту при прочих равных условиях сопровождается сильным (в несколько раз) увеличением модуля упругости.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44608.105

### 1. Введение

В настоящее время принято считать, что полимерный наноккомпозит — 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 nm [1]. Однако, ряд исследований этого класса полимерных материалов современными экспериментальными методами продемонстрировал, что указанные материалы далеко не всегда являются наноккомпозитами [2]. Основной причиной для такого утверждения служит хорошо известный эффект агрегации исходных наночастиц, приводящий к существенным изменениям их структуры. Тем не менее, определение термина „наноккомпозит“ авторы [2] по-прежнему дают в рамках размерного диапазона частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя. Однако, представляется очевидным, что если агрегация приводит к структурным изменениям, то и определение термина „наноккомпозит“ должно быть дано в рамках структурных характеристик. Такая трактовка была предложена в работе [3] для наноккомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (нановолокна). Были выделены три класса полимерных композитов: при объемном содержании наполнителя  $\varphi_n < 0.01$  это истинные наноккомпозиты, которые усиливаются только межфазными областями за счет существования в этих наноматериалах многочисленных поверхностей раздела [4], в интервале  $\varphi_n = 0.01–0.10$  получены промежуточные наноккомпозиты, в которых усиление реализуется одновременно и за счет нанонаполнителя, и за счет межфазных областей, и при  $\varphi_n > 0.10$  — микрокомпозиты, которые усиливаются только наполнителем. Для каждого класса полимерных композитов были получены перколяционные соотношения, позволяющие определить величину  $E_c/E_m$ , где  $E_c$  и  $E_m$  —

модуль упругости композита и матричного полимера (отношение  $E_c/E_m$  принято называть степенью усиления композита).

Аналогичный структурный подход был использован в работах [5,6]. Авторы [5,6] использовали перколяционное соотношение, полученное в работе [7]

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

где  $E_n$  — модуль упругости наноккомпозита,  $t$  — перколяционный индекс, принятый в работе [7] равным 1.7.

Было показано, что для наноккомпозитов полимер/углеродные нанотрубки индекс перколяционного соотношения может принимать любые возможные значения:  $\beta \approx 0.40$ ,  $\nu \approx 0.80$  и  $t = 1.6$  в зависимости от типа указанных выше армирующих структурных компонент [5].

В настоящей работе этот подход использован для теоретического описания наноструктурированных композитов полимер/органоглина. В настоящее время существует большое количество работ по этой тематике (в основном, экспериментальных) [8] и указанные материалы уже нашли свое применение в промышленных целях (например, в автомобилестроении). Как известно, органоглины, в частности, монтмориллонит, способны расслаиваться и диспергироваться на отдельные пластины [9]. В полимерной матрице органоглина может формировать два типа структуры. Пачки пластин органоглины, не разделяющиеся после введения в полимер, часто называют тактоидами. Термин „интеркаляция“ описывает случай, когда небольшие количества полимера проникают в галереи между пластинами органоглины, что вызывает разделение этих пластин (их толщина становится равной  $\sim 2–3$  nm). Эсфолиация (расслоение) происходит при расстояниях между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть межслоевым интервалом  $d_{001}$ ) порядка 8–10 nm [8].

В настоящее время нет единой точки зрения, какая структура органоглины предпочтительнее. Одни авторы [10] полагают, что идеальным вариантом является полностью эсфолированная органоглина, а другие [9,11] считают оптимальной интеркалированную структуру органоглины. Этот вопрос также будет рассмотрен ниже.

Основная цель настоящей работы — дать структурное определение термина „наноккомпозит“ на примере наноструктурированных композитов полимер/органоглина.

## 2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных, полученных в работах [12–16], для композитов, наполненных Na<sup>+</sup>-монтмориллонитом (ММТ) на основе следующих полимеров: полиуретана (ПУ/ММТ), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП/ММТ), полилактонной кислоты (ПЛК/ММТ), поликарбоната на основе бисфенола А (ПК/ММТ) и полиимида (ПИ/ММТ). Такой выбор композитов определен двумя критериями. Во-первых, указанные полимеры, используемые в качестве полимерной матрицы, представляют собой разные классы этих материалов: ПУ является эластомером, ПЭВП — гибкоцепным кристаллизующимся, ПЛК — гибкоцепным аморфным, ПК — типичным карбоцепным и ПИ — жесткоцепным полимером. Вторым критерием выбора послужил широкий диапазон значений модуля упругости  $E_m$  матричного полимера — от 1.7 МПа для ПУ до 3500 МПа для ПИ, т.е. более чем на три порядка [12–16].

Для разделения композитов на имеющие интеркалированную и эсфолированную структуру органоглины использована следующая методика. Авторы [17] получили следующую зависимость числа пластин органоглины  $N_{pl}$  в одном тактоиде

$$N_{pl} = 24 - 5.7b_\alpha, \quad (2)$$

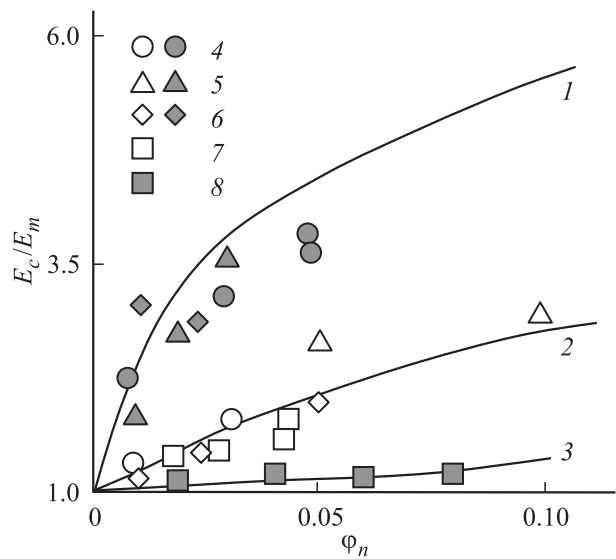
где  $b_\alpha$  — безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах.

Параметр  $b_\alpha$  позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие  $b_\alpha = 0$  означает отсутствие адгезии между полимерной матрицей и наполнителем,  $b_\alpha = 1.0$  — совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию, а критерий  $b_\alpha > 1.0$  определяет условие реализации эффекта наноадгезии [8].

Для эсфолированной структуры органоглины  $N_{pl} = 1$  и  $b_\alpha = 4.05$ . Следовательно, композиты с  $b_\alpha \geq 4.05$  имеют эсфолированную структуру органоглины, а имеющие  $b_\alpha < 4.05$  — интеркалированную. Величину  $b_\alpha$  можно оценить с помощью следующего соотношения [8]

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1.7}, \quad (3)$$

где  $c$  — постоянный коэффициент, равный  $\sim 2.8$  для рассматриваемых композитов.



**Рис. 1.** Сравнение рассчитанных согласно уравнению (1) при  $\beta = 0.4$  (1),  $v = 0.8$  (2),  $t = 1.6$  (3) и полученных экспериментально зависимостей степени усиления  $E_c/E_m$  от объемного содержания органоглины  $\varphi_n$  для композитов ПУ/ММТ (4), ПИ/ММТ (5), ПЭВП/ММТ (6), ПК/ММТ (7) и ПЛК/ММТ (8). Светлые символы соответствуют интеркалированной структуре органоглины, зачерненные — эсфолированной.

Объемное содержание нанонаполнителя  $\varphi_n$  определяется согласно уравнению [8]

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

где  $W_n$  и  $\rho_n$  — массовое содержание и плотность органоглины.

Величину  $\rho_n$  в случае наночастиц можно рассчитать следующим образом [8]

$$\rho_n = 188(l_{av})^{1/3}, \text{ kg/m}, \quad (5)$$

где  $l_{av}$  — средний размер пластины органоглины, равный  $\sim 70$  nm.

На рис. 1 приведены теоретические зависимости степени усиления  $E_c/E_m$  от объемного содержания органоглины  $\varphi_n$  (кривые 1–3), рассчитанные согласно уравнению (1) с использованием трех классических перколяционных индексов:  $\beta = 0.40$ ,  $v = 0.80$  и  $t = 1.60$  [18] соответственно. На этом же рисунке точками показаны экспериментальные данные [12–16] для пяти рассматриваемых в настоящей работе наноструктурированных композитов. Как можно видеть, для четырех композитов, за исключением ПЛК/ММТ, все данные для композитов с эсфолированной структурой органоглины (зачерненные символы) соответствуют кривой, рассчитанной при  $\beta = 0.40$ , а интеркалированной (светлые символы) — кривой, рассчитанной при  $v = 0.80$ . Это означает [5], что композиты с эсфолированной структурой органоглины усиливаются межфазными областями, модуль упругости

которых сравним с соответствующим показателем для агрегатов частиц наполнителя [19,20], а с интеркалированной — совместным действием как межфазных областей, так и наполнителя (органоглины). И, наконец, экспериментальные данные для ПЛК/ММТ описываются тем же уравнением (1), но с перколяционным индексом  $t = 1.60$ , что типично для полимерных микрокомпозитов, т.е. композитов с наполнителем микронных размеров [7]. Следовательно, и тип композита, и его степень усиления не зависят от размера исходных частиц наполнителя, который одинаков для всех рассматриваемых композитов и формально соответствует размерному интервалу наночастиц [1].

Рассмотрим физические основы наблюдаемого перехода. Как упоминалось выше, концепция наноматериалов основана на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в них. В соответствии с этим принципом наноматериалом можно считать такой материал, в котором доля поверхностей раздела в его общем объеме составляет примерно 50% и более. Указанный критерий аналитически выражается соотношением [4]

$$\frac{3l_{if}}{L} \approx 0.5, \quad (6)$$

где  $l_{if}$  — толщина межфазного слоя,  $L$  — размер тактоида органоглины, который можно оценить следующим образом [17]

$$L = d_{001}N_{pl}, \quad (7)$$

где  $d_{001}$  — межслоевой интервал (расстояние между отдельными пластинами органоглины в тактоиде), определяемый согласно уравнению [17]

$$d_{001} = 1.27b_{\alpha}. \quad (8)$$

Параметр  $l_{if}$  можно определить согласно следующей методике. Сначала определяется относительная доля межфазных областей  $\varphi_{if}$  с помощью уравнения [8]

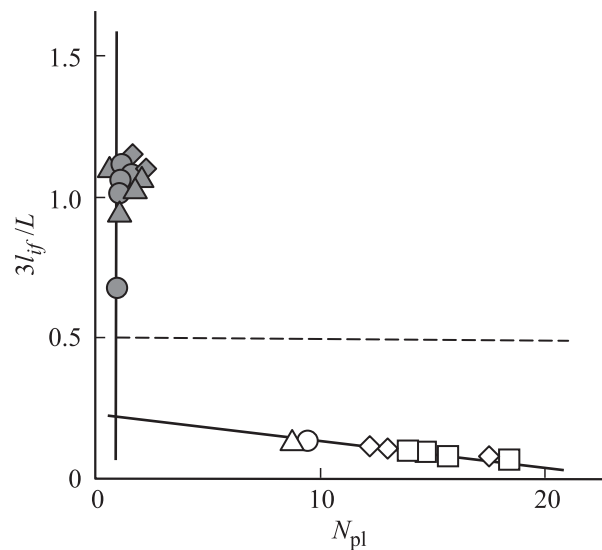
$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \quad (9)$$

а затем толщина межфазного слоя  $l_{if}$  с помощью следующей формулы [8]

$$\varphi_{if} = \frac{2l_{if}\varphi_n}{d_{pl}}, \quad (10)$$

где  $d_{pl}$  — толщина отдельной пластины органоглины, приблизительно равная 1 nm [8].

На рис. 2 приведена зависимость параметра  $(3l_{if}/L)$  от числа пластин в тактоиде органоглины  $N_{pl}$  для рассматриваемых композитов полимер/органоглина. Как можно видеть, для композитов полимер/органоглина с интеркалированной структурой органоглины величина параметра  $(3l_{if}/L)$  находится в пределах  $\sim 0-0.2$ , иначе говоря, такие композиты наноматериалами не являются. При  $N_{pl} = 1$ , т.е. при переходе к эсфолированной структуре органоглины, происходит дискретное изменение



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $(3l_{if}/L)$  от числа пластин органоглины в тактоиде  $N_{pl}$ . Обозначения те же, что и на рис. 1. Горизонтальная штриховая линия указывает критическую величину  $(3l_{if}/L) = 0.5$ .

этого параметра и его величина становится больше 0.5, т.е. такие композиты полимер/органоглина являются истинными наноматериалами (нанокомпозитами). Указанное резкое (от  $\sim 0.2$  до  $\sim 1.0$ ) изменение параметра  $(3l_{if}/L)$  может трактоваться в двух аспектах. Во-первых, с точки зрения синергетики твердого тела достижение критической точки (точки бифуркации)  $N_{pl} = 1$ , поскольку условие  $N_{pl} < 1$  физически нереально, определяет переход с потерей устойчивости менее упорядоченного состояния структуры органоглины (тактоидов) в более упорядоченное (отдельные пластины) [21]. Как указал Арнольд [22], понятие бифуркаций — это математический образ „перехода количественных изменений (в рассматриваемом случае — уменьшение управляющего параметра  $N_{pl}$ ) в качественные (исчезновение тактоидов органоглины)“.

Во-вторых, со структурной точки зрения реализация условия  $N_{pl} = 1$  означает прекращение взаимодействия между частицами наполнителя, что налагает запрет на любой вид агрегации этих частиц. Следовательно, различие интеркалированной и эсфолированной структуры органоглины означает различие между взаимодействующим (агрегирующимся) и не взаимодействующим (неагрегирующимся) наполнителем.

И в заключение следует указать очень важный практический аспект, вытекающий из предложенной выше теоретической модели. Одной из наиболее важных и применяемой на практике характеристик эффективности наполнения полимеров является степень усиления  $E_c/E_m$  полученных таким образом композитов. Данные рис. 1 наглядно демонстрируют различие этого параметра для рассмотренных классов композитов при введении в полимер одного и того же наполнителя с одним

и тем содержанием. Так, в случае микрокомпозитов ( $t = 1.6$ ) при  $\varphi_n = 0.05$  модуль упругости наполненного полимера увеличивается только на 9%, для промежуточных наноккомпозитов ( $v = 0.8$ ) — на 100% и для истинных наноккомпозитов ( $\beta = 0.4$ ) — на 430%. Иначе говоря, контроль структуры наполнителя при прочих равных условиях позволяет увеличить модуль упругости композита примерно в 4 раза (при условии  $E_m = 1$  ГПа). Отметим также, что количественное объяснение аномально высокой степени усиления наноккомпозитов с ультратонким содержанием нанонаполнителя также дает предложенная модель [5,6].

### 3. Выводы

Таким образом, изложенные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что наполнение полимеров частицами нанометрового размера не обязательно приводит к образованию наноматериала (наноккомпозита). Одним из возможных терминов для таких материалов является „наноструктурированный полимерный композит“ [23]. В зависимости от структуры органоглины в полимерной матрице можно выделить три основных класса таких материалов: истинный наноккомпозит, промежуточный наноккомпозит и микрокомпозит. Показано, что к первому классу указанных материалов относятся только композиты с эсфолированной структурой органоглины, а материалы с интеркалированной структурой наполнителя могут относиться как ко второму, так и к третьему классу. Основным фактором, определяющим тип структуры органоглины в полимерной матрице композита, является уровень межфазных взаимодействий (межфазной адгезии). Зависимость степени усиления рассматриваемых композитов от содержания наполнителя описывается одним перколяционным соотношением, но с использованием разных критических индексов. Изменение класса композита при прочих равных условиях может привести к большому (в несколько раз) повышению модуля упругости этих материалов.

### Список литературы

- [1] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **72**, 419 (2003).
- [2] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
- [3] Г.В. Козлов, Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева. *Нано- и микросистемная техника* **8**, 43 (2014).
- [4] Р.А. Андриевский. *Рос. хим. журн.* **46**, 50 (2002).
- [5] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ФГТ* **57**, 961 (2015).
- [6] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *Физика и механика материалов* **22**, 101 (2015).
- [7] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. *Синергетика композитных материалов*. НПО ОРИУС, Липецк. (1994). 154 с.
- [8] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. *Полимерные наноккомпозиты: многообразие структурных форм и приложений*. Наука, М. (2009). 278 с.
- [9] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul. *Polymer* **42**, 9513 (2001).
- [10] I.-J. Chin, T. Turn-Albrecht, H.C. Kim, T.P. Russell, J. Wang. *Polymer* **42**, 5947 (2001).
- [11] Е.М. Антипов, А.А. Баранников, В.А. Герасин, Б.Ф. Шклярчук, Л.А. Цамалашвили, Н.Р. Fischer, И.В. Разумовская. *Высокомолекуляр. соединения А* **45**, 1885 (2003).
- [12] В.К. Kim, J.W. Seo, H.M. Jeong. *European Polymer J.* **39**, 85 (2003).
- [13] A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, N.A. D'Souza. *Polymer* **46**, 7323 (2005).
- [14] J.-H. Chang, Y.U. An, D. Cho, E.P. Giannelis. *Polymer* **44**, 3715 (2003).
- [15] P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul. *Polymer* **44**, 5323 (2003).
- [16] Z.-M. Liang, J. Yin, H.-X. Xu. *Polymer* **44**, 1391 (2003).
- [17] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev. *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay*. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken (2013). 318 p.
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Успехи физических наук* **117**, 401 (1975).
- [19] J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, M.S. Ferreira. *Polymer* **47**, 8556 (2006).
- [20] Г.В. Козлов. *Успехи физических наук* **185**, 35 (2015).
- [21] Kh.Kh. Sapaev, I.V. Musov, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev. *Inorganic Materials: Appl. Res.* **6**, 49 (2015).
- [22] В.И. Арнольд. *Теория катастроф*. Наука, М. (1990). 127 с.
- [23] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет. *Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний*. One Book, М. (2013). 341 с.