

УДК 541.64: 546.26
EDN FCJZTT (<https://elibrary.ru/fcjztt>)



СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ 2D-НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИИМИД/NA⁺-МОНТМОРИЛЛОНИТ И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/ОКСИД ГРАФЕНА

Козлов Г.В.¹, Долбин И.В.¹, Карнет Ю.Н.², Власов А.Н.²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, Россия

²ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

В работе показано, что графен не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с органоглиной. Основные показатели 2D-нанонаполнителей (модуль упругости, степень анизотропии) в полимерной матрице не связаны с их исходными свойствами. Для реализации предельно высоких характеристик нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель необходимо создание оптимальной структуры нанонаполнителя в полимерной матрице. Степень агрегации и аспектное отношение тактоидов 2D-нанонаполнителя определяется отношением номинальных модулей упругости и матричного полимера. Эффективный модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокomпозита определяется ее жесткостью.

Ключевые слова: нанокomпозит; 2D-нанонаполнитель; структура; тактоид; аспектное отношение; эффективное значение

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF REINFORCING POLYMER NANOCOMPOSITES WITH 2D NANOFILLERS USING THE EXAMPLE OF POLYIMIDE/NA⁺-MONTMORRILLONITE AND POLYVINYL ALCOHOL/GRAPHENE OXIDE

Kozlov G.V.¹, Dolbin I.V.¹, Karnet Yu.N.², Vlasov A.N.²

¹*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russia*

²*Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

ABSTRACT

It has been shown that graphene does not have any advantages over organoclay. The main characteristics of 2D nanofillers in a polymer matrix are not related to their initial properties. To realize the extremely high characteristics of polymer/2D nanofiller nanocomposites, it is necessary to create an optimal structure of the nanofiller in the polymer matrix. The aggregation degree and the aspect ratio of the tactoids of the 2D nanofiller are determined by the ratio of the nominal elasticity moduli of the nanofiller and the matrix polymer. The effective elasticity modulus of the nanofiller in the polymer matrix of the nanocomposite is determined by its rigidity.

Keywords: nanocomposite; 2D nanofiller; structure; tactoid; aspect ratio; effective value

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], первыми широко используемыми нанокомпозитами полимер/2D-нанонаполнитель были нанокомпозиты, наполненные органоглиной. Их интенсивное исследование продолжалось в течение примерно 15 лет, после чего особое внимание привлекли нанокомпозиты полимер/графен [2]. Предполагается, что графен должен быть гораздо более эффективным нанонаполнителем по сравнению с органоглиной в силу двух причин: гораздо более высокого номинального модуля упругости и намного большей степени анизотропии, характеризуемой аспектным отношением исходных пластин нанонаполнителя (отношением длина/толщина пластины) [2]. Однако, на практике эти оптимистические ожидания оправдываются далеко не всегда [3]. Это объясняется тем, что 2D-нанонаполнители присутствуют в полимерной матрице не в виде отдельных пластин, а в виде их агрегатов, что существенно изменяет модуль упругости и степень анизотропии нанонаполнителя по сравнению с его исходными характеристиками [4]. В свою очередь, указанные изменения характеристик 2D-нанонаполнителя приводят к значительным вариациям механических свойств нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Так, авторы [4] получили нанокомпозиты полиимид/Na⁺-монтмориллонит (ПИ/ММТ), у которых степень усиления, служащая относительной мерой качества армирования нанокомпозита, значительно превышает (примерно в 2 раза) этот показатель для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена [5]. Поэтому целью настоящей работы является количественное исследование структуры 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияния на степень усиления указанных нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для первой серии нанокомпозитов в качестве нанонаполнителя использован Na⁺-монтмориллонит (ММТ) со средним размером частиц 50 нм. Органически модифицированный ММТ был получен реакцией обмена ионов в воде с использованием 1-гексадециламина (ОМ-16С). Нанокомпозиты на основе полиимида (ПИ), наполненные указанной органоглиной (ПИ/ММТ) были приготовлены полимеризацией *in situ*, подробности проведения которой описаны в работе [4]. Содержание ММТ в рассматриваемых нанокомпозитах составляло 0,5-3,0 масс. %.

Механические характеристики нанокомпозитов ПИ/ММТ получены с использованием универсального прибора Instron-4465 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1,1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Образцы в форме двухсторонней лопатки получены из пленок толщиной 0,1 мм и имели базовую длину 75 мм и ширину 4 мм [4].

Для второй серии нанокомпозитов пластины оксида графена (ОГ) были получены из порошка природного графита по методу Хаммера. Сначала порошок графита очищался диализом для удаления остаточных металлических примесей, затем фильтровался и сушился под вакуумом при температуре 333 К в течение 24 час. Полученный порошкообразный ОГ обрабатывался в деионизированной воде ультразвуком для образования гомогенной дисперсии [5].

В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400-2500 г/моль марки 122

со степенью гидролиза 98-99 % производства фирмы Beijing Chem. (Китай). Пленки нанокompозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1-5 масс.% получены вакуумной фильтрацией дисперсии ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0,2 мкм производства фирмы Nuclearpore (Великобритания) и подвергались сушке при указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокompозитов ПВС/ОГ дополнительно сушились при 333 К в течение часа [5].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы Changchun Xinke Co. (Китай). В качестве образцов использованы пленки толщиной 78-120 мкм с шириной 2-3 мм и базовой длиной 20-25 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К, скорости ползуна 1 мм/мин и предварительной нагрузке 1 Н [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [1,5-7], зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель часто описываются линейной корреляцией, что позволяет использовать для моделирования этого параметра простое соотношение, полученное в рамках микромеханических моделей [8]

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

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно, α – характеристика (аспектное отношение) реальной степени анизотропии нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита.

Величина α для случая 2D-нанонаполнителя может быть оценена согласно уравнению [9]

$$\alpha = \frac{L_{pl}}{t_{act}}, \quad (2)$$

где L_{pl} – длина пластины 2D-нанонаполнителя, t_{act} – толщина агрегата таких пластин (тактоида или «пачки»).

Толщина тактоида t_{act} зависит от числа коллинеарно упакованных отдельных пластин 2D-нанонаполнителя в одном тактоиде N_{pl} следующим образом [9]

$$t_{act} = N_{pl} t_{pl}, \quad (3)$$

где t_{pl} – толщина отдельной пластины 2D-нанонаполнителя, которая и для ММТ, и для ОГ примерно равна 1 нм [1,2]. В этом случае (3) можно записать в следующем виде

$$t_{act} = N_{pl}, \text{ нм.} \quad (4)$$

Авторы [9] предложили следующее уравнение, для оценки параметра N_{pl}

$$N_{pl} = k \frac{E_{2D} E_m}{E_{nan}}, \quad (5)$$

где E_{2D} и E_{nan} – номинальный и реальный (эффективный) модули упругости 2D-нанонаполнителя, а k – коэффициент равный 1, размерность которого обратно пропорциональна размерности модуля упругости. Величина E_{2D} равна 178 ГПа для ММТ [1] и 1000 ГПа для ОГ [2,5].

В свою очередь, реальную (эффективную) величину модуля упругости агрегатов (тактоидов) 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита E_{nan} можно определить в случае стеклообразного матричного полимера согласно следующему соотношению [10]

$$E_{nan} = \beta E_m^2, \quad (6)$$

где $\beta = 27$ и имеет размерность обратную размерности модуля упругости.

Оценки, согласно уравнению (6), дали следующие результаты: $E_{nan} = 411$ ГПа для ММТ и $E_{nan} = 119$ ГПа для ОГ. Заметим, что величина E_{nan} для ММТ гораздо (примерно в 4 раза) выше, чем для ОГ, хотя для номинальных величин E_{2D} наблюдается диаметрально противоположная картина – величина E_{2D} для ОГ более чем в 5 раз выше, чем для ММТ. Для оценки величины α согласно уравнениям (2) и (4) были использованы значения длины пластины 2D-нанонаполнителя (L_{pl}) 1000 нм для ОГ [5] и 200 нм для ММТ [1]. В результате было получено, что $\alpha = 118$ для ММТ и $\alpha = 57$ для ОГ.

Обращают на себя внимание два следующих момента. Во-первых, значение α для ОГ гораздо меньше (почти в 20 раз) его номинальной величины, равной ~ 1000 , а в случае ММТ номинальное и реальное значения α довольно близки (200 и 118, соответственно). Во-вторых, реальная величина α в полтора раза выше для ММТ, тогда как номинальное значение аспектного отношения в 5 раз больше для ОГ.

Эти расхождения указывают на ограниченность микромеханических моделей, которые используют номинальные значения входящих в них параметров [8]. Отметим еще два важных наблюдения. Авторы [5] показали, что зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПВХ/ОГ хорошо описывается уравнением (1) при $\alpha = 60,7$, что близко к полученной выше теоретической величине $\alpha = 57$. Кроме того, эффективность нанонаполнителя в качестве армирующего элемента структуры нанокомпозита можно оценить величиной производной $dE_n/d\varphi_n$ [11]. Так, для органоглины в работе [11] приведена наибольшая известная величина $dE_n/d\varphi_n = 75$ ГПа, а предельное значение этого параметра предполагается равным ~ 200 ГПа. Однако, для рассматриваемых нанокомпозитов ПИ/ММТ величина $dE_n/d\varphi_n \approx 510$ ГПа, что примерно в три раза превышает номинальный модуль упругости органоглины. Отметим, что такой эффект ранее наблюдался для углеродных нанотрубок [12].

Проверить корректность реальных величин E_{nan} , определенных согласно уравнению (6), можно с помощью простого правила смесей [13]

$$E_n = E_{nan}\varphi_n + E_m(1 - \varphi_n), \quad (7)$$

в котором вместо номинального модуля упругости E_{2D} используется его реальная (эффективная) величина E_{nan} .

На рис.1 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (1) и (7) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания 2D-нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ и ПИ/ММТ, которое показало хорошее соответствие экспериментальных данных и предложенных моделей (их среднее расхождение составляет $\sim 8\%$), подтверждающее корректность указанных моделей.

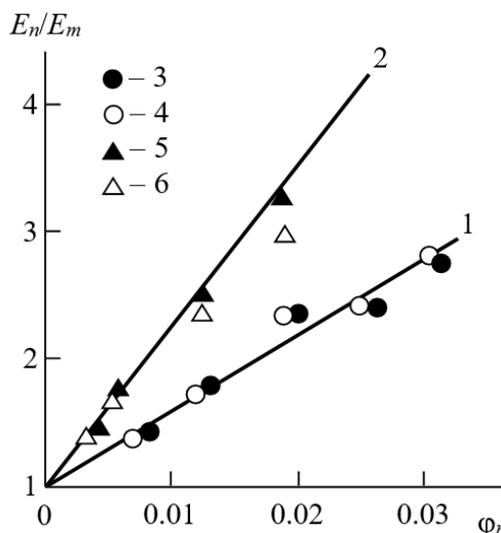


Рис.1. Сравнение полученных экспериментально (прямые 1, 2) и рассчитанных согласно уравнениям (точки 3, 4, 5, 6) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания 2D-нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ (1, 3, 4) и ПИ/ММТ (2, 5, 6).

И в заключение отметим еще два относящихся к рассматриваемому вопросу положения:

1. Подставляя уравнение (5) в уравнение (6), получаем следующее соотношение:

$$N_{pl} = \frac{kE_{2D}}{27E_m}, \quad (8)$$

которое указывает, что степень агрегации 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, характеризуемая параметром N_{pl} , определяется только отношением номинальных модулей упругости нанонаполнителя и матричного полимера.

2. Авторы [14] постулировали, что свойства полимерных нанокомпозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя определяются его структурой в полимерной матрице, которую физически наиболее строго можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью D_f . Включенные в используемые модели параметры α и E_{nan} являются функцией D_f согласно следующим уравнениям [15]

$$D_f = \left(\frac{\alpha}{17} \right)^{1/2} \quad (9)$$

и

$$E_{nan} = 17D_f^2 E_m. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) демонстрируют, что полная эсфолиация, т.е. усиление нанокompозита отдельными пластинами 2D-нанонаполнителя, возможна в случае органоглины, но невозможна в случае графена. Так, из уравнения (9) при максимально возможной размерности $D_f = 3$ получим $\alpha = 153$, что соответствует $N_{pl} = 1,31$ для ММТ, что близко к эсфолиации, и $N_{pl} = 6,53$ для графена.

ВЫВОДЫ

Как показали результаты работы, вопреки общепринятому мнению графен не имеет каких-либо особых преимуществ перед органоглиной, а в некоторых случаях уступает последней. Основные характеристики 2D-нанонаполнителей (модуль упругости, степень анизотропии) в полимерной матрице нанокompозита не связаны с исходными показателями отдельных исходных пластин этих нанонаполнителей. Для реализации предельно высоких показателей нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель необходимо создание оптимальной структуры нанонаполнителя в полимерной матрице. Степень агрегации и, соответственно, аспектное отношение тактоидов 2D-нанонаполнителя определяется отношением номинальных исходных модулей упругости нанонаполнителя и матричного полимера. Реальный (эффективный) модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице контролируется ее жесткостью (модулем упругости).

ЛИТЕРАТУРА

1. Paul D.R., Robeson L.M. *Polymer Nanotechnology: nanocomposites* // Polymer. – 2008. – Vol.49. – No.9. – Pp.3187-3204.
2. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. *Graphene/Polymer Nanocomposites* // Macromolecules. – 2010. – Vol.43. – No.16. – Pp.6515-6530.
3. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. *Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane* // Carbon. – 2010. – Vol.48. – No.14. – Pp.4035-4041.
4. Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J. *Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites Based on Thermally Stable, Rigid-Rod Aromatic Amine Modifiers* // Polymer. – 2003. – Vol.44. – No.4. – Pp.1391-1399.
5. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. *Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure* // Carbon. – 2009. – Vol.47. – No.15. – Pp.3538-3543.
6. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. *Enhancing of mechanical properties of BN-nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing* // Nanoscale. – 2014. – Vol.6. – No.9. – Pp.4889-4895.
7. Zhang Y., Zhu Y., Lin G., Ruoff R.S., Hu N., Schaefer D.W., Mark J.E. *What Factors Control the Mechanical Properties of Poly(dimethylsiloxane) Reinforced with Nanosheets of 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Graphene/Oxide?* Polymer. – 2013. – Vol.54. – No.17. – Pp.3605-3611.
8. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* // Macromolecules. – 2007. – Vol.40. – No.24. – Pp.8501-8517.

9. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Efficiency of the Graphene as a Reinforcing Element of the Structure of the Polymer Nanocomposites* // Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika. – 2019. – Vol.21. – No.4. – Pp.217-222.
10. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *The Application of Mixture Rule for Description of Elastic Modulus of Polymer Nanocomposites* // Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika. – 2018. – Vol.20. – No.8. – Pp.466-473.
11. Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J.N. *Polymer Reinforcement Using Liquid-Exfoliated Boron Nitride Nanosheet* // Nanoscale. – 2013. – Vol.5. – No.3. – Pp.581-587.
12. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. *Small but strong: a review of mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites* // Carbon. – 2006. – Vol.44. – No.9. – Pp.1624-1652.
13. Ahmed S., Jones F.R. *A review of particulate reinforcement theories for polymer composites* // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol.25. – No.12. – Pp.4933-4942.
14. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. *Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials* // Soft Matter. – 2008. – Vol.4. – No.10. – Pp.2071-2079.
15. Kozlov G.V., Rizvanova P.G., Dolbin I.V., Magomedov G.M. *Elastic Modulus of Nanofiller in Polymer Matrix Composites* // Russ. Phys. J. – 2019. – Vol.62. – No.1. – Pp.127-131.

REFERENCES

1. Paul D.R., Robeson L.M. *Polymer Nanotechnology: nanocomposites* // Polymer. – 2008. – Vol.49. – No.9. – Pp.3187-3204.
2. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. *Graphene/Polymer Nanocomposites* // Macromolecules. – 2010. – Vol.43. – No.16. – Pp.6515-6530.
3. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. *Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane* // Carbon. – 2010. – Vol.48. – No.14. – Pp.4035-4041.
4. Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J. *Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites Based on Thermally Stable, Rigid-Rod Aromatic Amine Modifiers* // Polymer. – 2003. – Vol.44. – No.4. – Pp.1391-1399.
5. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. *Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure* // Carbon. – 2009. – Vol.47. – No.15. – Pp.3538-3543.
6. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. *Enhancing of mechanical properties of BN-nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing* // Nanoscale. – 2014. – Vol.6. – No.9. – Pp.4889-4895.
7. Zhang Y., Zhu Y., Lin G., Ruoff R.S., Hu N., Schaefer D.W., Mark J.E. *What Factors Control the Mechanical Properties of Poly(dimethylsiloxane) Reinforced with Nanosheets of 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Graphene/Oxide?* Polymer. – 2013. – Vol.54. – No.17. – Pp.3605-3611.
8. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* // Macromolecules. – 2007. – Vol.40. – No.24. – Pp.8501-8517.
9. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Efficiency of the Graphene as a Reinforcing Element of the Structure of the Polymer Nanocomposites* // Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika. – 2019. – Vol.21. – No.4. – Pp.217-222.

10. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *The Application of Mixture Rule for Description of Elastic Modulus of Polymer Nanocomposites* // Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika. – 2018. – Vol.20. – No.8. – Pp.466-473.
11. Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J.N. *Polymer Reinforcement Using Liquid-Exfoliated Boron Nitride Nanosheet* // Nanoscale. – 2013. – Vol.5. – No.3. – Pp.581-587.
12. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. *Small but strong: a review of mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites* // Carbon. – 2006. – Vol.44. – No.9. – Pp.1624-1652.
13. Ahmed S., Jones F.R. *A review of particulate reinforcement theories for polymer composites* // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol.25. – No.12. – Pp.4933-4942.
14. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. *Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials* // Soft Matter. – 2008. – Vol.4. – No.10. – Pp.2071-2079.
15. Kozlov G.V., Rizvanova P.G., Dolbin I.V., Magomedov G.M. *Elastic Modulus of Nanofiller in Polymer Matrix Composites* // Russ. Phys. J. – 2019. – Vol.62. – No.1. – Pp.127-131.

Поступила в редакцию 02 февраля 2022 года.

Сведения об авторах:

Козлов Георгий Владимирович – с.н.с., ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия; e-mail: i_dolbin@mail.ru

Долбин Игорь Викторович – с.н.с., доц., ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия; e-mail: i_dolbin@mail.ru

Карнет Юлия Николаевна – к.ф.-м.н., в.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: iam@iam.ras.ru

Власов Александр Николаевич – д.т.н., дир., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: bah1955@yandex.ru