

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

*Маламатов А.Х., Козлов Г.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет,

Нальчик, Россия

*deanchem@ns.kbsu.ru

Авторы [1] исследовали механизм распространения межфазных (внутригаллерейных) слоев в нанокompозитах на основе эпоксиполимера, наполненных слоистым наполнителем, и предположили связь свойств нанокompозитов со структурой указанных слоев. В настоящем сообщении в рамках фрактальной модели формирования межфазных слоев будет предложен молекулярный механизм их образования и количественно описано их влияние на степень усиления нанокompозитов.

Использованы данные работы [1] для нанокompозитов на основе эпоксиполимера, наполненного монтмориллонитом с содержанием 2,5, 10 и 15 вес. %. В качестве эпоксидного мономера использован 3,4-эпоксидциклогексаметил-3,4-эпоксидциклогексан карбоксилат, в качестве сшивающего агента – гексагидро-4-метилфталевый ангидрид (ГМФА) при мольном соотношении эпоксидных групп к ГМФА 1,0:0,87. Подробности получения нанокompозитов изложены в работе [1]. Степень усиления нанокompозитов E_K/E_M (где E_K и E_M – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно) оценивалась при температуре 313 К. Расстояние между пластинами монтмориллонита d_{001} получено с помощью широкоугольной рентгенодифрактометрии [1].

Степень усиления полимерных композитов может быть выражена отношением E_K/E_M и в рамках теории перколяции для нанокompозитов она определяется следующим образом [2]:

$$\frac{E_K}{E_M} = 1 + 11(\phi_n + \phi_{mf})^{1,7}, \quad (1)$$

где ϕ_n и ϕ_{mf} – относительные доли наполнителя и межфазных слоев, соответственно.

Используя экспериментальные значения E_K , E_M и ϕ_n [1], можно рассчитать величины ϕ_{mf} согласно уравнению (1). Затем можно определить толщину межфазного слоя l_{mf} из уравнения [2]:

$$\phi_{mf} = 2l_{mf}\phi_n. \quad (2)$$

Построение графика l_{mf} как функции расстояния между пластинами (интервала) d_{001} показало, что между указанными параметрами существует линейная корреляция, выражаемая следующим образом:

$$l_{mf} = 0,5d_{001}. \quad (3)$$

Иначе говоря, из уравнения (3) следует, что все пространство между пластинами монтмориллонита (внутригаллерейное пространство) представляет собой межфазные слои. Нетрудно видеть, что такая трактовка позволяет прогнозировать степень усиления полимерных нанокompозитов по уровню интеркаляции слоистого наполнителя, т.е., по величине d_{001} . Согласно этой методике, по экспериментально определенным значениям d_{001} определяется l_{mf} (уравнение (3)), затем ϕ_{mf} согласно уравнению (2) и далее теоретическая степень усиления $(E_K/E_M)_T$ по уравнению (1). Это правило справедливо не только для сшитых матриц нанокompозитов. Так, авторы [3] получили линейную зависимость $E_K(d_{001})$ для нанокompозитов на основе поликарбоната (ПК), наполненных монтмориллонитом, что подтверждает корректность предложенной модели. Более того, получено количественное соответствие предложенного метода прогнозирования и экспериментальных величин $(E_K/E_M)_Э$ для нанокompозитов на основе ПК. Так, для $d_{001}=1$ нм расчет дает $(E_K/E_M)_T=1,183$, а $(E_K/E_M)_Э=1,223$ и для $d_{001}=3$ нм $(E_K/E_M)_T=1,596$,

$(E_K/E_M)_{\text{э}}=1,479$, т.е., в обоих случаях расхождение меньше 8 %, что сравнимо с погрешностью эксперимента.

Согласно определению, межфазным слоем является область полимерной матрицы, прилегающая к поверхности частицы наполнителя, и имеющая структуру, отличающуюся от структуры объемной полимерной матрицы. Поэтому возникает вопрос о природе отличия структуры этих двух компонент нанокompозита. Авторы [1] предположили, что отличие состоит в пластификации межфазных слоев молекулами поверхностно-активного вещества (модификатора). В настоящем сообщении будет предложена другая трактовка, основанная на фрактальной природе микрогелей, которые для сшитых полимеров являются аналогом макромолекулярного клубка. Формирование микрогелей в пространстве, ограниченном пластинами монтмориллонита, будет изменять их структуру, характеризуемую фрактальной размерностью D_f , и этот эффект ожидается тем сильнее, чем меньше d_{001} . Теория фракталов в ограниченных геометриях дана в работе [4]. Минимальный размер поры (или галереи между пластинами монтмориллонита) D_0 , через которую макромолекулярный клубок или микрогель может проходить без изменения своей формы, дается уравнением [4]:

$$D_0 = aN^{(D_f-2)/2}, \quad (4)$$

где a – размер мономера, N – степень полимеризации, D_f – фрактальная размерность микрогеля.

Оценим величину D_0 при следующих условиях: $a=0,6$ нм, $N=100$ и $D_f=2,5$. Тогда $D_0=19$ нм. Следовательно, при любом $d_{001} < D_0$ микрогель будет изменять свою форму и, соответственно, структуру, характеризуемую величиной D_f . Для наибольшей и наименьшей величин d_{001} , полученных в работе [1] (13 и 6,3 нм, соответственно) оценки согласно (4) при $a=\text{const}$ и $N=\text{const}$ дают $D_f=2,334$ и 2,020, соответственно.

Следовательно, первоначально сферический микрогель внутри галереи преобразуется в эллипсоид вращения, сплюснутый тем более, чем меньше d_{001} . Вариация D_f приводит к изменению статистической гибкости полимерной цепи, характеризуемой характеристическим отношением C_∞ , согласно уравнению:

$$C_\infty = \frac{2D_f}{d(d-1)(d-D_f)} + \frac{4}{3}, \quad (5)$$

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

Изменение D_f и C_∞ приводит к вариации степени локального порядка, характеризуемой относительной долей областей этого порядка (кластеров) $\Phi_{кл}$ согласно уравнению:

$$D_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы ($S=\text{const}$).

Из уравнения (6) следует рост $\Phi_{кл}$ по мере снижения D_f , т.е., структура становится более плотноупакованной. Эти структурные изменения определяют различие объемной полимерной матрицы и межфазных слоев.

Список литературы

1. Chen J.S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E. // Polymer. – 2002. – V. 43, № 19. – P. 4895.
2. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Антипов Е.М., Яновский Ю.Г. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12, № 1. – С. 114.
3. Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R. // Polymer. – 2003. – V. 44, № 21. – P. 5323.

4. Vilgis T.A., Haronska P., Benhamou M. // J. Phys. II. France. – 1994. – V. 4, № 12. – P. 2187.