

УДК 541.64: 542.938

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА НАНОАДГЕЗИИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Г.В. Козлов, старший научный сотрудник, З.Х. Афашагова, аспирант,
*Г.Е. Заиков, заведующий отделом

Кабардино-Балкарский Государственный Университет, г. Нальчик

*Институт Биохимической Физики им. Н.М.Эмануэля РАН

e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Рассмотрена термодинамическая модель эффекта наноадгезии в полимерных дисперсно-наполненных нанокompозитах, которая продемонстрировала хорошее соответствие с экспериментальными данными. Показано, что эффект наноадгезии имеет размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом. Сильное влияние на указанный эффект оказывает агрегация частиц нанонаполнителя

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, наноадгезия, нанокompозиты, модели реакций

Введение

В работах [1, 2] был обнаружен эффект наноадгезии для дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов на основе фенилона, который заключается в резком увеличении уровня межфазной адгезии для указанного класса полимерных материалов по сравнению с традиционными полимерными композитами. Количественно этот эффект можно охарактеризовать с помощью параметра b , который определяется согласно уравнению [3]:

$$\alpha_{нк} = \alpha_{нк}^{см} - b(\alpha_{нк}^{см} - \alpha_{нк}^T), \quad (1)$$

где $\alpha_{нк}$, $\alpha_{нк}^{см}$ и $\alpha_{нк}^T$ – величины линейного коэффициента теплового расширения нанокompозитов, определенные экспериментально и рассчитанные согласно правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно.

Чем больше величина b , тем выше уровень межфазной адгезии. Для достаточно большого числа полимерных композитов с разными матрицами и наполнителями величина b варьируется от -0.19 до 1.32 [3]. Расчет по уравнению (1) показал, что в случае нанокompозитов на основе фенилона величина b может быть на порядок больше и достигать значения ~ 13.5 [1]. Этот эффект по аналогии с работой [4] был назван наноадгезией. Целью настоящей работы является теоретическое исследование эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах в рамках термодинамического фрактального подхода [5].

Экспериментальный раздел

Исследовали полимерные нанокompозиты на основе термостойкого ароматического полиамида фенилон С-2. В качестве нано-

наполнителя использовали ультрадисперсные частицы аэросила, оксинитрида кремний-иттрия (ОКИ) и β -сиалона (твердый раствор Al_2O_3 и AlN в $\beta-Si_3N_4$), имеющие следующие характеристики: удельная поверхность $S_u=170, 43$ и 60 m^2/g , средний диаметр частиц $d_q=25, 64$ и 42.5 нм, соответственно. Содержание указанных нанонаполнителей составляло 0.5 масс. %.

Введение нанонаполнителя в полимерную матрицу осуществляли во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравноосных ферромагнитных частиц с отношением длины к диаметру 4-5; объем ферромагнитных частиц, загружаемых в реактор аппарата, был в пределах 0.04-0.05 от объема действия электромагнитного поля. Величина электромагнитной индукции этого поля была в пределах 0.08-0.12 Тл. При указанных параметрах экспериментально обнаружено, что оптимальное время обработки нанокompозитов в электромагнитном поле составляет 270-300 с. Получение образцов композиций осуществляли методом компрессионного прессования при температуре 537-616 К, давлении 40-100 МПа и выдержке при указанных параметрах из расчета 1 мин/мм толщины изделия.

Обработка порошкообразных композиций фенилон/нанонаполнитель во вращающемся электромагнитном поле позволяет подавить (или уменьшить) агрегацию частиц нанонаполнителя [1]. Для проверки реализации этого эффекта были изготовлены образцы нанокompозитов фенилон/аэросил простым механическим смешиванием. При этом диаметр агрегатов частиц аэросила составлял 40 нм [1].

Линейный коэффициент теплового расширения нанокompозитов определяли на дилатометре DKB-SAM, предназначенном для автоматической регистрации дилатометрических кривых разных твердых тел в интервале температур 298-498 К. Для испытаний использовали призматические (6×4 мм) образцы длиной 50±3 мм. Непараллельность шлифованных торцов образца составляла не более ±0.02 мм. Количество образцов для испытаний для каждого нанокompозита было не менее трех.

Результаты и обсуждение

В работе [5] была рассмотрена термодинамическая модель сорбционных явлений на фрактальных объектах. Было показано, что объем \mathcal{V} занимаемый фрактальным объектом единичной массы, равен [5]:

$$\mathcal{V} = \rho_0 m_0^{(1-3/D)}, \quad (2)$$

где ρ_0 и m_0 – плотность и масса частицы-адсорбента, т.е. частицы нанонаполнителя, соответственно, D – фрактальная размерность указанной частицы.

В случае полимерных нанокompозитов слой полимера, адсорбированный частицей нанонаполнителя, можно рассматривать как межфазный слой, объем \mathcal{V} – как совокупный объем частицы и прилегающего к ней межфазного слоя и тогда отношение объемных долей межфазного слоя ϕ_{mf} и нанонаполнителя ϕ_n в первом приближении можно записать следующим образом:

$$\frac{\phi_{mf}}{\phi_n} = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} = \frac{m_0^{(1-3/D)}}{\rho_0 \cdot m_0 / \rho_0} = \frac{1}{m_0^{3/D}}, \quad (3)$$

где \mathcal{V}_0 – объем частицы нанонаполнителя, равный m_0/ρ_0 , а D всегда меньше 3.

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (3). Величину m_0 для неагрегированного нанонаполнителя оценивали согласно известному уравнению:

$$m_0 = \frac{4}{3} \pi r_q^3 \rho_0, \quad (4)$$

где r_q – радиус частицы нанонаполнителя.

В свою очередь, плотность наночастиц ρ_0 можно оценить следующим образом [6]:

$$\rho_0 = \frac{6}{S_u d_q}, \quad (5)$$

В качестве фрактальной размерности D следует принять размерность поверхности частиц (агрегатов частиц в случае нанокompозитов фенилон/аэросил, полученных механическим смешиванием) d_n [1], которая оценивается с помощью следующего соотношения [7]:

$$S_u = 420 r_q^{d_n - d}, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), S_u дается в m^2/Γ , r_q – в нм.

Таким образом, согласно термодинамической трактовке соотношение между ϕ_{mf} и ϕ_n можно записать в форме:

$$\phi_{mf} = k \phi_n, \quad (7)$$

где $k = m_0^{-3/d_n}$.

Другой способ получения соотношения между ϕ_{mf} и ϕ_n в рамках фрактального анализа подробно изложен в работе [7]. Он заключается в определении толщины межфазного слоя l_{mf} согласно уравнению:

$$l_{mf} = l_{cm} \left(\frac{r_q}{l_{cm}} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (8)$$

где l_{cm} – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, равная 0.42 нм для фенилона [1], и последующего использования формулы:

$$\phi_{mf} = \phi_n \left[\left(\frac{r_q + l_{mf}}{r_q} \right)^3 - 1 \right]. \quad (9)$$

Авторы [1, 2] показали, что параметр b , характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах и определяемый согласно уравнению (1), увеличивает величину ϕ_{mf} при одном и том же значении ϕ_n согласно уравнению [1]:

$$\phi_{mf} = c \phi_n b, \quad (10)$$

где c – коэффициент пропорциональности между ϕ_{mf} и ϕ_n при условии совершенной микроадгезии, т.е. $b=1$, равный члену в квадратных скобках уравнения (9). Расчет согласно уравнениям (8) и (9) дал следующие значения: $c=1.08, 0.26, 0.29$ и 0.17 для нанокompозитов на основе фенилона, наполненных неагрегированным аэросилом, агрегированным аэросилом, ОКИ и β -сиалоном, соответственно. Величины $b=15, 6, 2.7$ и 2.4 для этих же нанокompозитов, соответственно.

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей k и cb от диаметра частиц нанонаполнителя d_q для исследуемых нанокompозитов. Поскольку уравнения (2) и (3) дают величину \mathcal{V} в относительных единицах из-за использования нецелой размерности $D=d_n$ в них, то в качестве k использовалась величина $50/m_0^{3/d_n}$ для удобства сравнения. Как следует из данных рис. 1, получено хорошее соответствие зависимостей $k(d_q)$ и $cb(d_q)$, рассчитанных в рамках термодинамической и фрактальной концепций, соответственно. Наблюдается очень

быстрый спад величин k и cb , т.е. снижение уровня межфазной адгезии по мере роста d_n . Такой тип зависимости указывает, что рассматриваемый эффект является истинным наноэффектом [8].

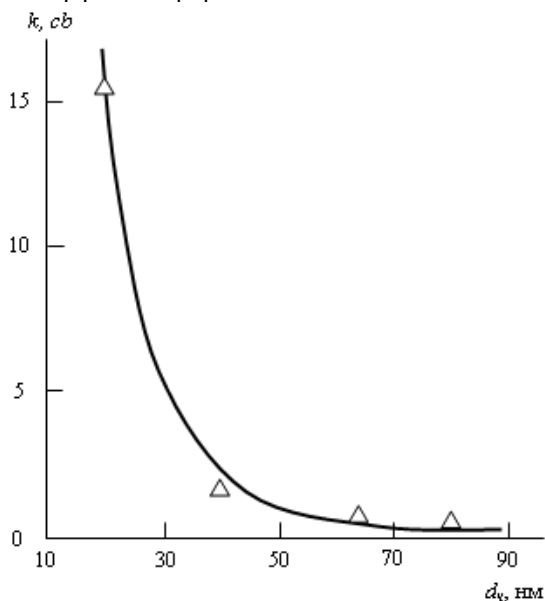


Рис. 1. Зависимости параметров k (сплошная линия) и cb (точки) от диаметра частиц нанонаполнителя d_n .

Для подтверждения этого постулата был выполнен расчет зависимостей $k(d_n)$, где k определен как $50/m_0^{3/d_n}$, для двух предельных значений $d_n=2$ и 3. Эти зависимости показаны на рис. 2, из которого следует, что они близки друг к другу настолько, что для практических целей могут быть аппроксимированы одной корреляцией. Следовательно, определяющим фактором эффекта наноадгезии является

диаметр частиц нанонаполнителя d_n , что подтверждает сделанный выше вывод о размерном происхождении этого эффекта.

Выводы

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что эффект наноадгезии имеет чисто размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом. Описание этого эффекта в рамках термодинамической и фрактальной концепций показало их хорошее соответствие. Важным фактором, существенно влияющим на уровень межфазной адгезии, является агрегация частиц нанонаполнителя.

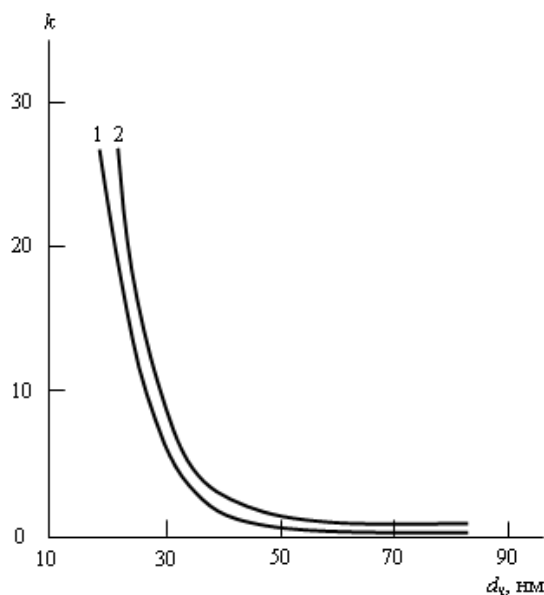


Рис. 2. Зависимости параметров k от диаметра частиц нанонаполнителя d_n , рассчитанные при предельных значениях размерности $d_n=2$ (1) и 3 (2).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозиов фенилон/аэросил / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, А. И. Буря, З. Х. Афашагова // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2007. – Т. 13, № 4. – С. 479–492.
2. Влияние наноадгезии на модуль упругости полимерных нанокомпозиов / А. И. Буря, З. Х. Афашагова, Г. В. Козлов, Ю. С. Липатов // Новые материалы и технологии : Матер. IX Российско-Китайского Симпозиума, Астрахань, Россия, 19 – 22 сент. 2007. М. : Интерконтакт Наука, 2007. – Т. 1. – С. 252–254.
3. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л. Холлидей, Дж. Робинсон // Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсон. – М., Химия, 1980. – С. 241–283.
4. Tanaka, K. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility / K. Tanaka, T. Nagamura // POLYMEX–2006 : Mater. Intern. Conf. on Polymer and Advanced Materials, Huatulco, Mexico, 5–9 Nov. 2006. – Mexico, 2006. – Session 1. – P. 51.
5. Якубов, Т. С. К термодинамике сорбционных явлений на фрактальных объектах / Т. С. Якубов // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 303, № 2. – С. 425–428.
6. Синергетика композитных материалов / А. Н. Бобрышев [и др.]. – Липецк : НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.
7. Маламатов, А. Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозиов / А. Х. Маламатов, Г. В. Козлов, М. А. Микитаев. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240 с.
8. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.