

УДК: 539.219.2

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЯ И СВЯЗУЮЩИМ В ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ПРИ КОНЕЧНЫХ МАКРОДЕФОРМАЦИЯХ

О.К. Гаришин<sup>1</sup>, А.С. Корляков<sup>2</sup><sup>1</sup>*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, 614013, Россия*<sup>2</sup>*Пермский государственный технический университет, Пермь, 614990, Россия*

Для нанокompозитов типа полиолефин/глина на структурном уровне проведено теоретическое исследование напряженного состояния в зависимости от ориентации частиц наполнителя относительно внешней нагрузки. В качестве наполнителя рассматривались пачки из нескольких параллельно расположенных ультратонких силикатных нанопластинок (тактоидов). Показано, что механические свойства таких включений зависят от материала, находящегося в межслойных зазорах. Если между пластинками находится размягченная субстанция (смесь полимера и адсорбированной глиной воды), то включения будут более гибкими, по сравнению с включениями, в которых пространство между пластинами заполняет тот же материал, что и в матрице. Установлено, что оптимальной, с точки зрения минимизации изгибных деформаций включения (которые могут вызвать его разрушение), является ориентация частиц силикатного наполнителя в направлении внешней деформации. На основе полученных решений сделана оценка эффективного модуля нанокompозита в зависимости от степени наполнения и свойств материала, заполняющего зазоры между пластинками тактоида. Показано, что концентрация наполнителя в этом случае значительно сильнее сказывается на увеличении макро модуля по сравнению с обычными зернистыми композитами.

*Ключевые слова:* полиолефиновые полимеры, силикатный слоистый наполнитель, тактоид, структура, напряжения, деформации, упругий макро модуль

## MODELING OF MECHANICAL INTERACTION BETWEEN FILLER PARTICLES AND BINDER IN POLYMER-SILICATE NANOCOMPOSITES UNDER FINITE MACRODEFORMATION

O.K. Garishin<sup>1</sup> and A.S. Korlyakov<sup>2</sup><sup>1</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, 614013, Russia*<sup>2</sup>*Perm State Technical University, Perm, 614990, Russia*

Theoretical investigation of the stress state of polyolefin/clay nanocomposites at structural level is carried out taking into account the orientation of filler particles under external loading conditions. Stacks of parallel ultra-thin silicate nanoplates (tactoids) are considered as the filler. It is demonstrated that the mechanical properties of such inclusions depend on the material in the interlayer spaces. If the spaces are filled with a soft material like a mixture of polymeric compound and water adsorbed by clay, the tactoids will be more flexible nanoplates than those whose interlayer spaces contain the material similar to that in the matrix. The case when filler particles are oriented in the direction of external load is optimal from the point of view of minimization of inclusion bending, which may cause their fracture. Estimation of the effective module of nanocomposites with consideration of the filler concentration and the properties of the material between the tactoid nanoplates is made using the solutions obtained in this study. It is shown that the filler concentration in this case affects the macro-module increment more strongly than in the case of conventional particulate composites.

*Keywords:* polyolefin polymers, layered silicate nanofiller, tactoid, structure, stresses, strains, elastic macro-modulus

### 1. Введение

Полимерные композиционные материалы (структурно-неоднородные системы, состоящие из смеси полимерной матрицы и твердого дисперсного наполнителя) давно и широко применяются в современной промышленности. Механические характеристики

таких материалов существенно зависят от их внутренней структуры (концентрации наполнителя, механических свойств, геометрии частиц) и свойств межфазной границы (сил адгезионного взаимодействия).

В обычных композитах отдельные компоненты (фазы) имеют микронные и субмикронные размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя (усиливающего элемента) при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности, однако в целом физические свойства конечного композита не могут превосходить свойств чистых компонентов [1]. Другое дело — нанокомпозиты — структурированные материалы со средним размером одной из фаз менее 100 нм. Для них характерна чрезвычайно высокая площадь межфазного контакта, в результате чего роль межфазных границ в формировании физических свойств материала становится определяющей. Это позволяет получить значительное улучшение тех или иных физических характеристик наноматериала при весьма незначительных концентрациях наполнителя. В нанокомпозитах объемная доля частиц составляет обычно всего несколько процентов, тогда как в обычных композитах она на порядок выше.

## 2. Моделирование искажения формы включений при деформировании

В настоящее время одним из наиболее распространенных типов нанокомпозитов являются системы на основе полиолефинов и слоистых глинистых минералов (смектитов). Еще 1974 году [2] было предложено использовать в качестве наполнителя слоистые силикатные наночастицы, обладающие очень малой толщиной, соизмеримой с длиной полимерной молекулы. В прошедшие десятилетия во всем мире наблюдался стремительный рост количества публикаций и патентов, касающихся процесса их изготовления и изучения механических свойств [3–7], многократно увеличились объемы финансирования фундаментальных и прикладных работ по этой проблеме. Для таких систем удалось добиться существенного увеличения упругого модуля, прочности, огнестойкости, стойкости к тепловому короблению, улучшения барьерных свойств по отношению к диффундирующим веществам. Однако анализ известных публикаций показывает, что эта отрасль материаловедения с точки зрения осмысления и объяснения наработанного фактического материала разработана еще явно недостаточно.

Рассматриваемые системы представляют собой структурно-неоднородную среду, состоящую из полиолефиновой матрицы и внедренных в нее ультратонких силикатных чешуек. Характерные размеры частиц наполнителя составляют 1–2 нм по толщине и от 30 до 1000 нм в диаметре. Эти частицы могут хаотично распределяться по объему материала или образовывать отдельные пачки — тактоиды — из нескольких (порядка десятков) параллельно расположенных пластинок, между которыми располагаются одна или несколько молекул матричного полимера. В первом случае нанокомпозиты называются эксфолированными, во втором — интеркалированными.

При низкой термодинамической совместимости наполнителя и матрицы молекулы полимера не могут проникнуть в промежутки между слоями силиката. Получающийся в данном случае материал представляет собой просто механическую смесь полимера и минерала — это обычный дисперсно наполненный микрокомпозит. При формировании интеркалированного нанокомпозита молекулы полимера диффундируют в пространство между близко расположенными параллельными силикатными пластинками. В результате происходит разбухание кристаллита, но без потери порядка в расположении его слоев. При образовании эксфолированного нанокомпозита молекулы полимера не только проникают в зазоры между слоями тактоида, но и раздвигают их до такой степени, что происходит его разрушение, и ранее параллельные силикатные пластинки приобретают хаотичную ориентацию.

Экспериментальные исследования, проведенные в Институте нефтехимического синтеза (ИНХС) РАН (г. Москва), показали, что свойства данных материалов существенно зависят от того, из каких частиц состоит наполнитель (интеркалированных тактоидов или отдельных чешуек) [8–11]. Именно это обстоятельство и послужило причиной для углубленного теоретического изучения процессов формирования механических свойств нанокompозита на масштабе «матрица — отдельное включение».

В данной работе, на основе полученных в ИНХС РАН опытных данных, рассчитаны поля напряжений и деформаций вокруг отдельного силикатного включения, помещенного в полиэтиленовую матрицу, а также проведена соответствующая оценка макро модуля нанокompозита.

Использовалась следующая расчетная схема. В прямоугольную область, состоящую из конечно деформируемого нелинейно-упругого несжимаемого материала, помещалось включение в виде отдельной силикатной пластинки или тактоида из нескольких таких частиц. Считалось, что включение прочно скреплено с матрицей и в процессе нагружения нарушений сплошности системы не происходит. Одноосное макрорастяжение системы с сохранением объема моделировалось посредством раздвижения нижней и верхней границ области по вертикали с одновременным сближением боковых сторон по горизонтали.

В соответствии с опытными данными [8] длина силикатной пластинки равнялась 80 нм, толщина — 1 нм. Тактоид представлял собой пачку из десяти параллельных пластинок, расположенных (в ненагруженном состоянии) на расстоянии от 1 до 4 нм друг от друга [6, 10]. Считалось, что материал матрицы описывается упругим потенциалом Трелоара:

$$w = C (\text{tr } \mathbf{B} - 3),$$

где  $\mathbf{B}$  — левый тензор Коши–Грина в полярном разложении деформационного градиента среды;  $C$  — константа, равная половине начального модуля сдвига (для полиэтилена она составляет  $\sim 80$  МПа). Известно, что модуль отдельных силикатных чешуек ( $\text{Na}^+$ -монтмориллонит) близок к модулю стекла (49000–78000 МПа), что примерно на два порядка превышает модуль полиэтилена. Поэтому полагалось, что жесткость частиц наполнителя в 150 раз больше жесткости матрицы (то есть жесткость наполнителя равнялась 72000 МПа).

Что касается описания механических свойств материала, находящегося в зазорах между пластинками тактоида, то здесь учитывалось то обстоятельство, что в межплоскостных пространствах слоистого глинистого наполнителя может присутствовать адсорбированная вода [10, 12] (которая, впрочем, удаляется при отжиге глины). Поэтому при моделировании рассматривались два варианта:

– вода отсутствовала, механические свойства материала в зазоре и в окружающей частицу полимерной матрице совпадали;

– в пространстве между пластинами находилась «мягкая жидкость» — субстанция из слабо зашитого полимера и воды — несжимаемый материал, имеющий упругий модуль в 100 раз меньший, чем у матрицы).

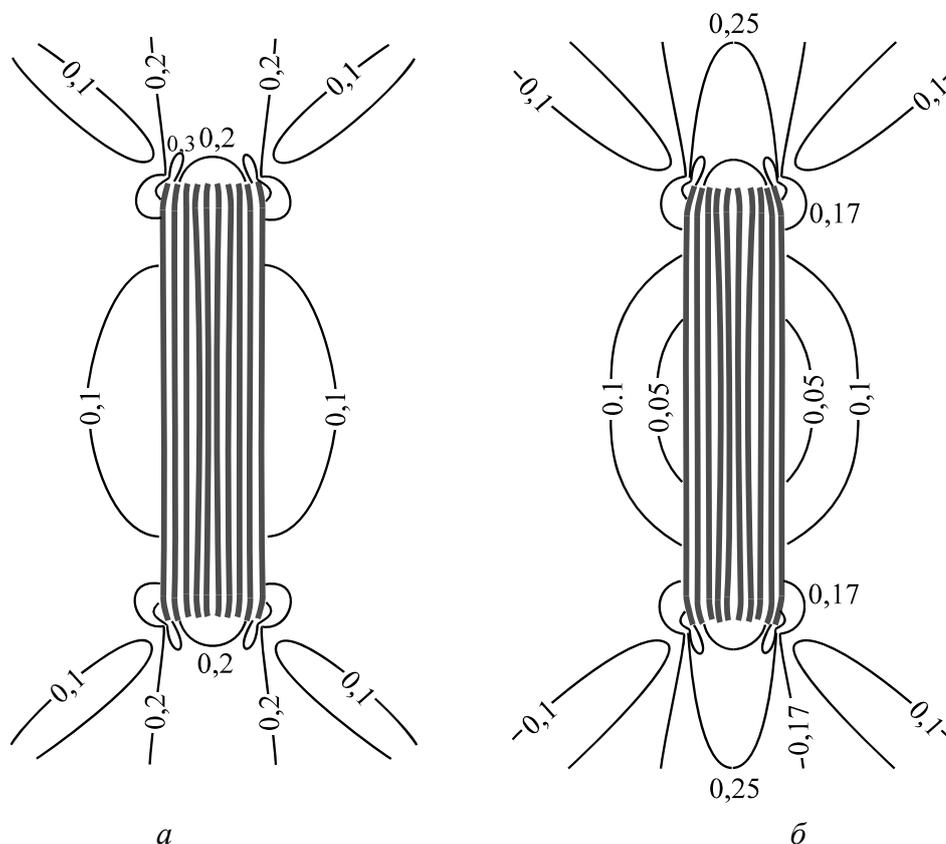
Одна из основных целей данных расчетов состояла в изучении изменения формы пачки силикатных чешуек, прочно скрепленной с окружающей матрицей, в зависимости от ее ориентации в пространстве и свойств материала в межслоевых зазорах. Рассматриваемые включения по сути своей являются весьма тонкими пластинками (даже в пачке) и при различии в жесткости на два порядка должны вести себя как достаточно гибкие системы. Поэтому вполне можно было ожидать, что в процессе деформирования нанокompозита будет наблюдаться заметное искажение формы частиц.

В работе рассмотрено несколько ячеек, различающихся углом наклона главной плоскости тактоида (плоской поверхности силикатных пластинок)  $\alpha$  к направлению приложения внешней нагрузки, для обоих вариантов заполнения зазоров между пластинками в тактоиде. Величина зазора равнялась 2 нм. Макродеформация составляла 25%.

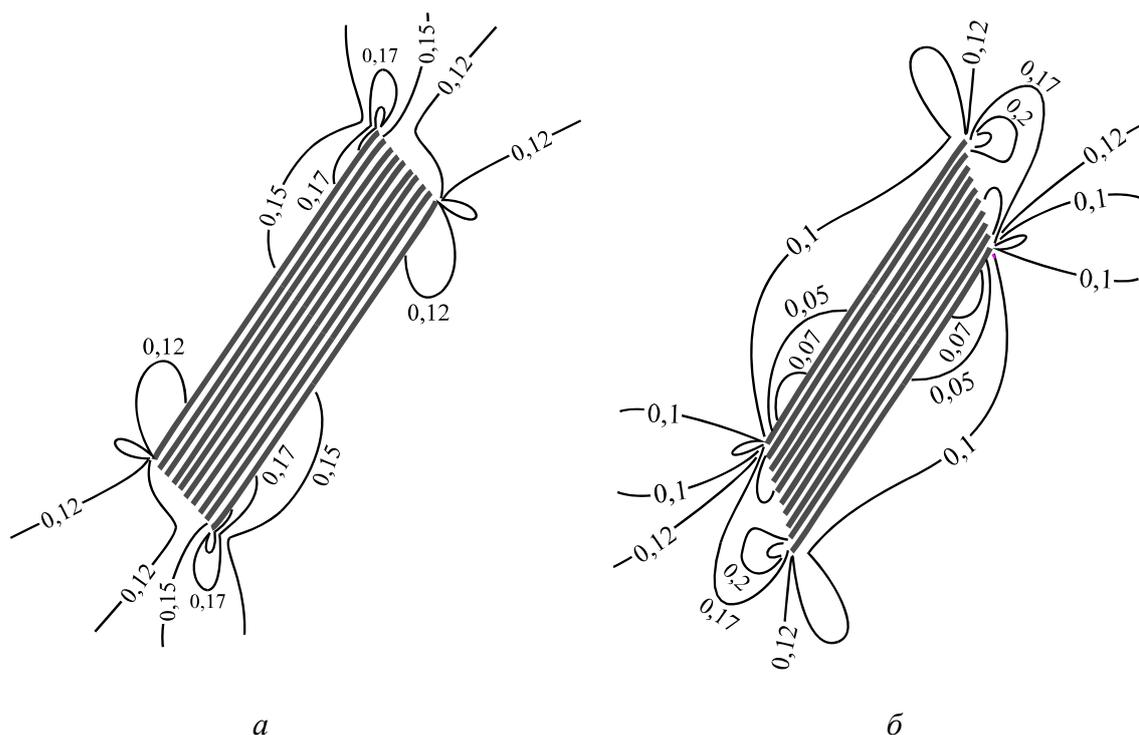
Краевая задача плосконапряженного состояния ячейки, содержащей включения, решалась численно методом конечных элементов. Для каждой конкретной геометрии решение осуществлялось несколько раз на разных сетках, отличающихся как количеством узлов, так и типом конечных элементов. При расчетах использовались изопараметрические конечные элементы (четырёхугольный 8-узловой и треугольный 6-узловой). Результат считался достоверным, когда расхождение по напряжениям в контрольных точках не превышало 3–5%.

На рисунках 1–5 показаны поля интенсивности напряжений (напряжения Мизеса) для тактоида, имеющего различную ориентацию относительно направления растяжения. Части *a* представленных рисунков соответствуют первому варианту заполнения пространства между пластинками (в зазорах тот же полимер, что и в матрице), а части *б* — заполнению «мягкой жидкостью». Значения напряжений на всех рисунках изолиний даны в нН/мм<sup>2</sup>.

Рисунок 1 изображает тактоид, расположенный вдоль направления растяжения ячейки ( $\alpha = 0^\circ$ ). Из рисунка видно, что при данной ориентации включения наблюдается загибание краев внешних пластинок внутрь. Вследствие этого усиливается «защемление» концов полимерных молекул, попавших в межплоскостные слои тактоида, и, соответственно, повышается адгезия между матрицей и частицами наполнителя. Если между слоями находится «мягкая жидкость», эффект становится более выраженным, так как в этом случае конструкция обладает большей гибкостью (Рис. 1, *б*).



**Рис. 1.** Изолинии напряжений Мизеса для тактоида, расположенного вдоль направления растягивающей внешней нагрузки ( $\alpha = 0^\circ$ ) при заполнении зазоров полимером (*a*) и «мягкой жидкостью» (*б*)



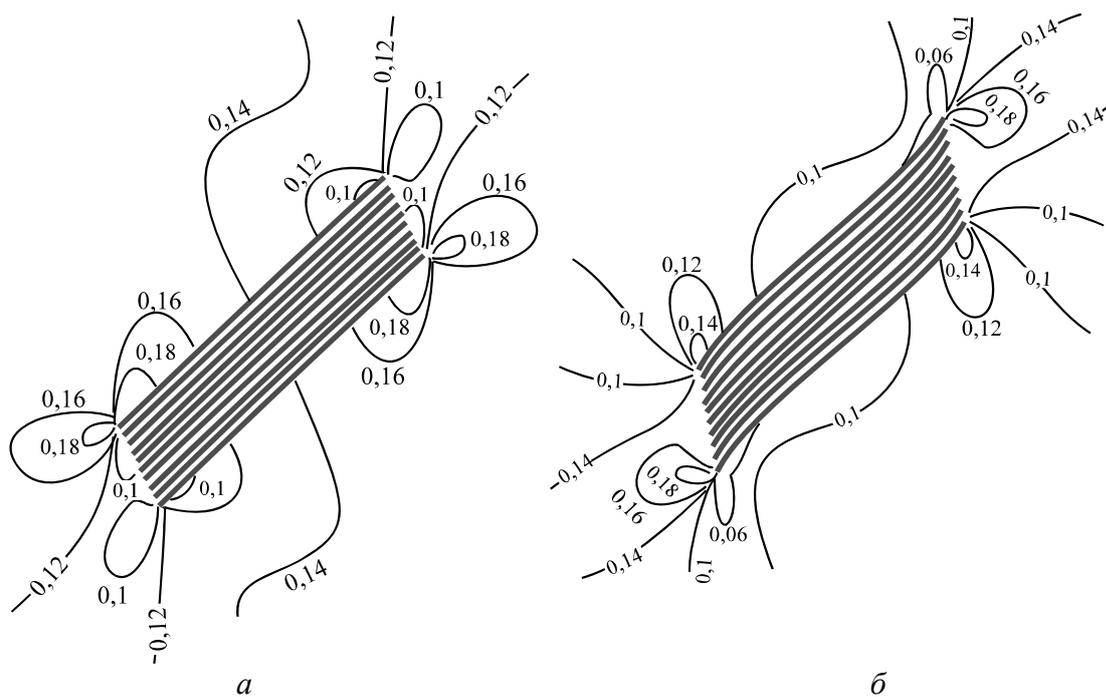
**Рис. 2** Изолинии напряжений Мизеса для тактоида, расположенного под углом  $\alpha = 45^\circ$  к направлению растягивающей внешней нагрузки

При расположении тактоида под углом  $45^\circ$  к направлению растяжения (Рис. 2) наблюдается сдвиг пластинок относительно друг друга, и конфигурация тактоида из прямоугольной переходит в косоугольную, причем для варианта с одинаковыми материалами в зазорах и матрице (Рис. 2, *а*) конфигурация искажается значительно меньше.

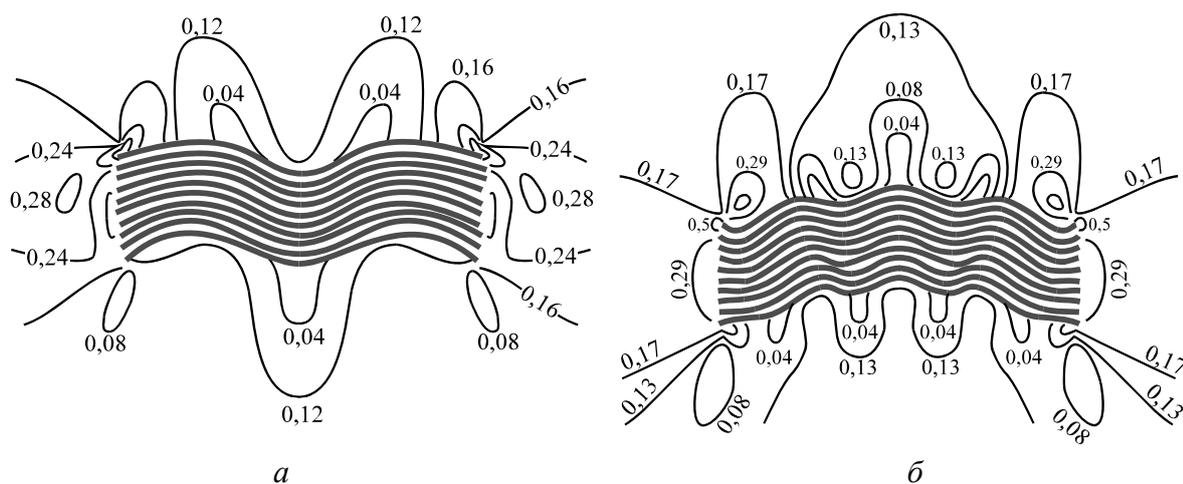
Относительный сдвиг соседних пластинок наблюдается и в тактоиде, расположенном под углом  $\alpha = 60^\circ$  к направлению приложения внешней нагрузки (Рис. 3). Причем для варианта, когда между пластинами находится тот же материал, что и в матрице (Рис. 3, *а*), отмечается меньший сдвиг, чем при заполнении зазоров размягченным материалом (Рис. 3, *б*). Кроме того, пластинки начинают еще и изгибаться.

Если тактоид перпендикулярен направлению растяжения (Рис. 4), то наблюдается хорошо выраженная потеря поперечной устойчивости при деформациях, превышающих  $\sim 20\%$ . Пластинки изгибаются «волной», а концы их расходятся. Этот эффект проявляется только при достаточно большом  $\alpha$  в начальном (ненагруженном) состоянии. Установлено, что с ростом  $\alpha$  потеря устойчивости наступает при меньших значениях внешней деформации. Наличие размягченного материала в зазорах между пластинами способствует более ранней потере устойчивости и более выраженному изгибу пластинок (Рис. 4, *б*).

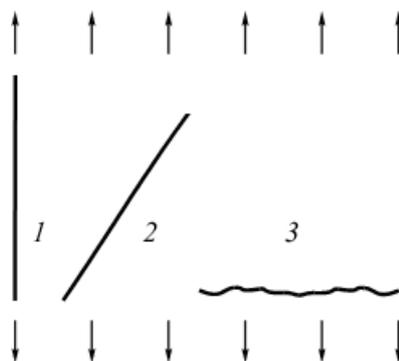
На рисунке 5 показано изменение формы отдельной нанопластинки того же размера, что и у пластинок в тактоиде (стрелками показано направление усилия деформирования ячейки). Такие частицы характерны для композитных материалов с эксфолированным наполнителем. Видно, что изменение формы одиночной частицы несколько отличается от наблюдаемого для частицы тактоида. При значениях угла ориентации  $\alpha = 90^\circ$  также происходит потеря упругой устойчивости пластинки, но имеет место большее число изгибов, что можно объяснить меньшей по сравнению с пачкой жесткостью одиночной пластинки. При других углах ориентации изгиб пластинки отсутствует, пластинка просто поворачивается и вытягивается вместе с матрицей.



**Рис. 3.** Изолинии напряжений Мизеса для тактоида, расположенного под углом  $60^\circ$  к направлению растягивающей внешней нагрузки



**Рис. 4** Изолинии напряжений Мизеса для тактоида, расположенного перпендикулярно направлению растягивающей внешней нагрузки



**Рис. 5** Изменение формы отдельной силикатной нанопластинки (экслолированный наполнитель) при различных значениях угла ориентации  $\alpha$ :  $0^\circ$  (1),  $45^\circ$  (2),  $90^\circ$  (3).

Таким образом, можно заключить, что система имеет более гибкую структуру в случае, когда между пластинами находится размягченная субстанция, а не тот же материал, что и в матрице. Прочностные свойства нанокompозита также улучшаются, если частицы силикатного наполнителя ориентированы вдоль направления внешней деформации (за счет улучшения адгезии между матрицей и включениями вследствие «закусывания» матрицы при загибе внешних пластинок внутрь и отсутствия изгибов у внутренних пластинок), что может быть достигнуто при предварительной обработке материала, например, волочением через фильеру или другими аналогичными способами.

### 3. Оценка макромодуля полимер/силикатного нанокompозита

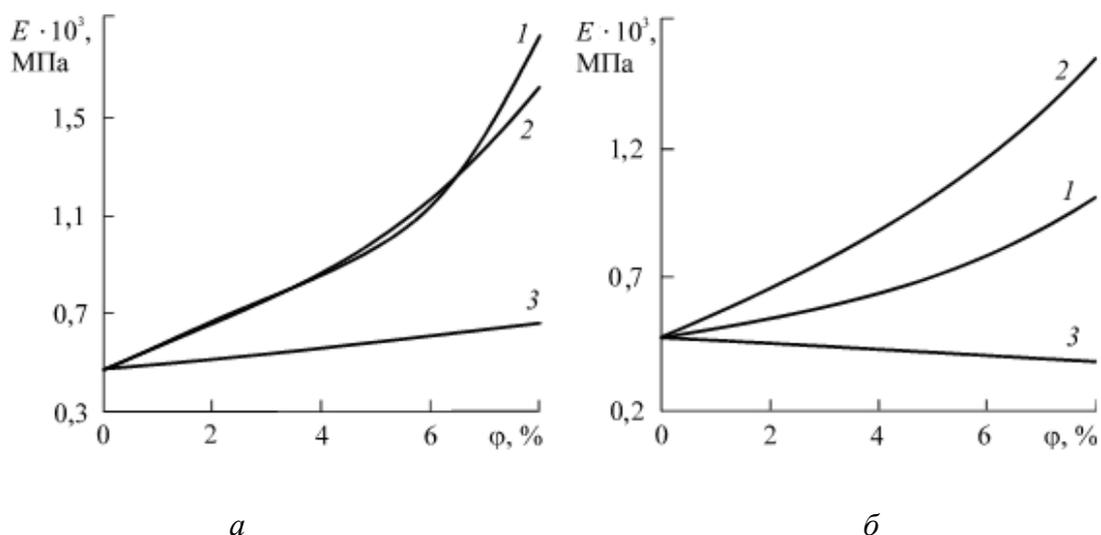
На основе полученных решений сделана оценка эффективного модуля нанокompозита в зависимости от степени наполнения  $\phi$  и материала в зазорах между пластинками. Использовался стандартный метод регуляризации, широко применяемый в механике композиционных материалов. При этом композит рассматривался как система с регулярной упорядоченной структурой, что существенно облегчало расчеты, так как вся необходимая информация получалась из анализа ячейки периодичности. Метод хорошо зарекомендовал себя для малых и средних наполнений ( $\phi$  до 10–20% по объему), то есть пока нерегулярность взаимного расположения частиц и их взаимодействие не становятся определяющими факторами в формировании макросвойств гетерогенной среды (как это происходит в высоконаполненных системах) [13].

На рисунке 6 показаны концентрационные зависимости модуля Юнга  $E$ , полученные для ячеек с различной ориентацией тактоида по отношению к внешнему растяжению. Представлены случаи, когда модули упругости материалов в зазоре и матрице совпадали (Рис. 6, *a*) и не совпадали (Рис. 6, *б*). В первом варианте заполнения в качестве наполнителя рассматривался интеркалированный тактоид, в котором за счет диффузии полиэтилена межплоскостные слои имели толщину 4 нм. Во втором варианте величина зазоров равнялась 1 нм, а модуль материала между слоями был в 100 раз меньше, чем у матрицы.

Как видно из графиков рисунка 6, *a*, эффективные модули, рассчитанные для ячеек в которых частица параллельна (кривая 1) и перпендикулярна (кривая 2) направлению внешней нагрузки, имеют близкие значения, а при  $\alpha = 45^\circ$  (кривая 3) значения расчетного модуля существенно ниже. Возможно, это вызвано тем, что при наклоне тактоида происходит взаимное «проскальзывание» пластинок, способствующее падению жесткости системы (см. Рис. 1–4).

Сравнение графиков, соответствующих разным вариантам заполнения зазоров между составляющими тактоид пластинками, показало следующее. Кривые 2, рассчитанные для ячеек, в которых главная плоскость тактоида перпендикулярна направлению внешнего растяжения, близки качественно и количественно, а кривые 1 ( $\alpha = 0^\circ$ ) и кривые 3 ( $\alpha = 45^\circ$ ) располагаются ниже в случае заполнения зазоров «мягкой жидкостью». Объясняется это тем, что наличие в зазорах мягкой субстанции позволяет пластинкам тактоида легко «проскальзывать» относительно друг друга, да и изгибная жесткость такой «мягкой» конструкции существенно понижается. В случае же когда угол  $\alpha = 90^\circ$ , эффект от присутствия в зазорах размягченного материала проявляется незначительно.

Проведенная на ячейке периодичности оценка модуля нанокompозита с силикатным слоистым наполнителем также показала, что в этом случае концентрация наполнителя в большей степени сказывается на возрастании макромодуля (Рис. 6, *б*) При наполнении всего 6–8% модуль увеличивается примерно в 3 раза, тогда как для композитов с зернистым наполнителем известная формула Эйнштейна [14–15] дает увеличение модуля лишь в 1,2 раза.



**Рис. 6** Зависимость расчетного модуля Юнга нанокompозита от степени наполнения  $\phi$  для случаев, когда механические свойства полимера в зазорах и в матрице совпадают (*а*) и не совпадают (*б*) при различных углах  $\alpha$ : 0°(кривая 1), 90°(кривая 2); 45°(кривая 3)

#### 4. Выводы

Для нанокompозитов типа полиолефин/глина проведено теоретическое исследование напряженного состояния на уровне структуры. Компьютерное моделирование показало, что механические свойства включений, представляющих собой пачки из нескольких силикатных нанопластинок (тактоиды), зависят от свойств материала, находящегося в зазорах. Заполнение пространства между пластинками размягченной субстанцией делает включение более гибким по сравнению с заполнением тем же материалом, что и у матрицы. Кроме того, в зависимости от расположения тактоида по отношению к направлению внешней нагрузки, он деформируется по-разному. Оптимальным с точки зрения минимизации изгибных деформаций включения (которые могут вызвать его разрушение) является случай, когда частицы силикатного наполнителя ориентированы в направлении внешней деформации. Это может быть достигнуто предварительной обработкой материала, например, волочением через фильеру или другими аналогичными способами.

На основе полученных решений проведена оценка эффективного модуля нанокompозита в зависимости от степени наполнения и вариантов заполнения зазоров между пластинками, из которых состоит включение. Полученная на ячейке периодичности оценка модуля нанокompозита с силикатным слоистым наполнителем показала, что в этом случае концентрация наполнителя значительно сильнее сказывается на возрастании макромодуля, чем в обычных системах с зернистым наполнителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-00339 и № 09-03-00402) и Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант № НШ-3717.2008.1).

## Литература

1. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 22-30.
2. Shepherd P.D., Golemba F.J., Maine F.W. Clay layers // Adv. Chem. Ser. – 1974. – V. 41. – P. 134-141.
3. Fenge G. Clay/polymer composites: the story. Materials Today. – 2004. – № 11. – P. 50-55.
4. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nano-composites and the effective clay particle // Polymer. – 2004. – V. 45. – P. 487-506.
5. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/083.pdf> (дата обращения: 17.07.2009).
6. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. Нанокомпозитные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью // Электронный журнал «Исследовано в России». <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/129.pdf> (дата обращения: 17.07.2009).
7. Гаришин О.К., Свистков А.Л., Герасин В.А., Гусева М.А. Моделирование упруго-пластического поведения полиолефиновых нанокомпозитов с различной структурой слоистого наполнителя // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 610-619.
8. Гусева М.А. Структура и физико-механические свойства нанокомпозитов на основе неполярного полимера и слоевого силиката / Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Москва, 2005. – 155 с.
9. Бахов Ф.Н. Формирование органофильных слоев на Na<sup>+</sup>-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиолефинов с наполнителем в нанокомпозитах / Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – Москва, 2007. – 182 с.
10. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Меркалов Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Структура нанокомпозитов полимер/монтмориллонит полученных смешением в расплаве // Российские нанотехнологии. – 2007. – № 1–2. – С. 90-105.
11. Герасин В.А., Гусева М.А., Меркалова Н.Д., Гаришин О.К., Свистков А.С., Антипов Е.М. Создание полимер-силикатных нанокомпозитов. Структура и деформационные свойства // IV Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы»: Труды. – Нальчик, 2008. – С. 97-100.
12. Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W.-P., Vaia R., Hunter D., Singh A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite // Thermochemica Acta. – 2001. – V 367-368. – P. 339-350.
13. Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П. Осреднение процессов в периодических средах. Математические задачи механики композиционных материалов. – М.: Наука, 1984. – 352 с.
14. Эйнштейн А. Новое определение размеров молекул // Собр. науч. тр. – М.: Наука, 1966. – Т. 3 – С. 75–91.
15. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 334 с.

Поступила в редакцию 28.07.09

---

### Сведения об авторах:

Гаришин Олег Константинович, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королёва, д.1; [gar@icmm.ru](mailto:gar@icmm.ru)  
Корляков Антон Сергеевич, студент, Пермский государственный технический университет, 614000, Комсомольский пр., д. 29; [kkorl@yandex.ru](mailto:kkorl@yandex.ru)