

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ  
ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ  
В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ  
С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ**

Маламатов А.Х., Козлов Г.В.  
Кабардино-Балкарский  
государственный университет,  
Нальчик

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 (ГГМФА) при мольном соотношении эпоксидных групп к ГГМФА 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]:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 11(j_n + j_{mf})^{1,7}, \quad (1)$$

где  $\phi_n$  и  $\phi_{mf}$  - относительные доли наполнителя и межфазных слоев, соответственно.

Используя экспериментальные значения  $E_k$ ,  $E_m$  и  $\phi_n$  [1], можно рассчитать величины  $\phi_{mf}$  согласно уравнению (1). Затем можно определить толщину межфазного слоя  $l_{mf}$  из уравнения [2]:

$$j_{mf} = 2l_{mf}j_n. \quad (2)$$

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 опре-

деленным значениям  $d_{001}$  определяется  $l_{mf}$  (уравнение (3)), затем  $\phi_{mf}$  согласно уравнению (2) и далее теоретическая степень усиления  $(E_k/E_m)_T$  по уравнению (1). Это правило справедливо не только для шитых 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  $(E_k/E_m)_T=1,596$ ,  $(E_k/E_m)_Э=1,479$ , 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 шитых полимеров являются аналогом макромолекулярного клубка. Формирование микрогелей в пространстве, ограниченном пластинами монтмориллонита, будет изменять их структуру, характеризующую 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, характеризующую 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, характеризующейся характеристическим отношением  $C_\infty$ , 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  $C_\infty$  приводит к вариации степени локального порядка, характеризуемой относительной долей областей этого порядка (кластеров)  $\phi_{кл}$  согласно уравнению:

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

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.

#### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД "ДИЭЛЕКТРИК - МЕТАЛЛ" В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

Мамчуев М.О., Карпенко С.В.  
НИИ прикладной математики  
и автоматизации КБНЦ РАН,  
Нальчик

Переход "диэлектрик-металл" под действием высокого давления в кристаллах имеет место в основном в результате усиливающегося взаимодействия между атомными валентными орбиталями, которое уширяет энергетические зоны и в конечном итоге предельно сужает энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости.

*Модель решетки диэлектрической фазы ионного кристалла.* При описании термодинамики фазы ионного кристалла будем исходить из модели идеальной кристаллической решетки, имеющей структуру типа CsCl (B2-структура), состоящую из точечных зарядов разного знака [1]. Температуру будем считать равной абсолютному нулю. Термодинамический потенциал ионной решетки имеет вид

$$G_{B_2}(R) = U_{B_2}(R) - \frac{a_m}{R} + pV_1, \quad (1)$$

где  $a_m = 1.76268$  - постоянная Маделунга B2-структуры;  $U_{B_2}(R)$  - потенциал парного взаимодействия ионов, рассчитанный самосогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [2]. В работах [1, 3] термодинамический потенциал ионного кристалла был построен с учетом взаимодействия ионов семи координационных сфер. В уравнение для термодинамического потенциала кристалла мало-

го размера необходимо добавить член, описывающий поверхностную энергию кристалла:

$$G_{B_2} = G_{B_2}^{(об)} + G_{B_2}^{(поe)}. \quad (2)$$

Здесь  $G_{B_2}^{(об)}$  - объемная часть термодинамического потенциала,  $G_{B_2}^{(поe)} = 4pr^2kS$  - поверхностная часть термодинамического потенциала,  $S$  - поверхностная энергия;  $r$  - радиус «кристаллического зерна»;  $k$  - численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от идеальной сферической (в случае идеального сферического кристалла  $k = 1$ ). В данной работе мы использовали метод предложенный Темроковым и Задумкиным для расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов [2]. Суть метода заключается в том, что кристалл разбивается на плоские сетки и суммирование в выражении для поверхностной энергии производится по совокупности таких сеток.

Итак, термодинамический потенциал диэлектрической фазы ионного кристалла записывается следующим образом:

$$G_{Bi} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} (a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{1}{V^{(i)}} \left[ \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)} (a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{a_m^{(i)}}{R^{(i)}} + 2pr^2kn_0(hkl) \sum_i (b^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)} \quad (3)$$

*Модель металлизированной фазы ионного кристалла.* При нулевом внешнем давлении структура типа NaCl (B1) является стабильной. Затем, при достижении точки полиморфного превращения, осуществляется фазовый переход к структуре типа CsCl (B2-структура). В малой окрестности давления металлизации  $p_{мет}$  термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз равны. При дальнейшем увеличении давления более стабильной становится металлизированная фаза. Далее, упоминаю первую фазу, будем иметь в виду диэлектрическую фазу со структурой типа CsCl, а под второй фазой - металлизированное состояние кристалла. В расчетах предполагалось, что для первой фазы поверхность имеет огранку (110) с минимальным значением поверхностной энергии. Расчет ее термодинамического потенциала проводился по формуле (3) для случая  $T = 0$  К.

При вычислении термодинамического потенциала металлизированной фазы используется (для объемной части) модель Гомбоша [4], удовлетворительно описывающая свойства щелочных металлов, а также модель "желе" [4] для расчета поверхностного вклада в потенциал.

Объемная часть термодинамического потенциала второй фазы при  $p \neq 0$  записывается как

$$G_{mV} = N(U_m - \frac{\partial U_m}{\partial V_m} V_m). \quad (4)$$

Для полного термодинамического потенциала кристалла кубической формы с учетом (3) и (4) получим следующее выражение:

$$G_2 = G_{mV} + AN + 6d_m^2 S_m N,$$

$G_{mV}$  - объемная часть термодинамического потенциала второй фазы при  $p \neq 0$ ,  $S_m$  - поверхност-