

Uticaj parametara sinteze na mehanička svojstva nanokompozita PMMA-makseni

IVAN D. PEŠIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MILOŠ M. PETROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VESNA J. RADOJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017/018

DOI: 10.5937/tehnika2105545P

U ovom radu je ispitan uticaj rastvarača i načina procesiranja ojačanja na mehanička svojstva nanokompozita poli-(metil metakrilat) PMMA-Ti₃C₂T_x makseni. Korišćen je maseni udeo ojačanja 1% i dve vrste rastvarača za pripremu uzoraka: dimetilformamid (DMF) i aceton (Ac). Za delaminaciju maksena korišćeni su dejonizovana voda i DMF. Na FTIR spektrima dobijenih uzoraka uočava se dodatan pik na 1675 cm⁻¹ što ukazuje da je DMF zaostao u materijalu tokom sušenja. Rezultati mikroindentacije pokazuju da uzorci gde je maksen delaminisan u dejonizovanoj vodi a PMMA rastvaran u acetonu imaju 74,46% veći redukovani modul elastičnosti, što je podržano i SEM snimcima gde se uočava bolja dispergovanost maksena.

Ključne reči: rastvarač, nanokompozit, PMMA, makseni, mikrotvrdoća

1. UVOD

Nanokompozitni materijali su klasa materijala kod kojih čestice ojačavača imaju bar jednu dimenziju manju od 100 nm. Obzirom na jako širok spektar primena raznih nanokompozitnih materijala [1,2], od velike je važnosti dobro razumevanje njihovih mehaničkih svojstava. Jedna od prednosti nanokompozita je što se sa relativno malim udelom čestica ojačavača može postići značajna promena nekog svojstva.

Poli (metil metakrilat) (PMMA) je polimer koji se primenjuje u različitim oblastima. U industriji je poznatiji pod komercijalnim nazivima pleksiglas, perspeks, akrilat, itd. Čestu primenu nalazi kao zamena za staklo, kao i u optici i optoelektronici [3-7]. Stoga je važno poznavati promene mehaničkih svojstava PMMA u zavisnosti od prirode ojačavača, postupka sinteze i vrste rastvarača koja se koristi pri sintezi.

Makseni su grupa materijala otkrivena pre deset godina selektivnim nagrizanjem određene vrste atoma iz MAX faze. MAX faze su klasa jedinjenja sa karakte-

rističnom slojevitom strukturom nalik glinama. Mogu se predstaviti opštom formulom Mn+1AXn (n=1-4) [8-11] gde M označava prelazni metal najčešće od treće do pete grupe periodnog sistema (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, itd.), A metal iz trinaeste ili četrnaeste grupe (Al, Si, Ge), a X označava azot ili ugljenik. Nagrizanje praha MAX faze dovodi do selektivnog uklanjanja A atoma iz strukture pa se novonastala struktura naziva makseni [12-14].

Opšta formula maksena je slična formuli MAX faza s tim što kod maksena izostaje element A, pa formula glasi Mn+1XnTz, gde T označava funkcionalne grupe na površini nanoljuspica koje mogu biti -F, -OH i -O. Makseni pokazuju obećavajuće rezultate za primenu u raznim oblastima, počevši od skladištenja energije, prečišćavanja vode, zaštite od elektromagnetnog zračenja do primene u biomedicini za lečenje kancera. Dodatno, mogu se sintetisati i nanokompozitni i nanohibridni materijali gde makseni imaju ulogu da promene ili poboljšaju određena svojstva matrice. Pored povećanja električne i toplotne provodljivosti, makseni značajno utiču i na mehanička svojstva polimernih matrica. Teorijski proračuni predviđaju da vrednost Jangovog modula elastičnosti za jedan sloj maksena ima vrednost oko 0,3 TPa [15]. Pošto grafen kao pionir 2D nanomaterijala ima sličnu vrednost Jangovog modula [16], a pokazao se kao odlično ojačanje,

Adresa autora: Ivan Pešić, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4
e-mail: ipesic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 04.08.2021.

Rad prihvaćen: 05.10.2021.

to znači da su i makseni dobar kandidat za poboljšanje mehaničkih svojstava u kompozitnim materijalima.

Cilj ovog istraživanja je ispitivanje uticaja procesnih parametara (sredstava za delaminaciju maksena i rastvarača polimera) na mehanička svojstva kompozitnih filmova PMMA-makseni. Za seriju A korišćen je aceton kao rastvarač PMMA dok je za seriju B upotrebljen DMF (dimetilformamid). U postupku dobijanja kompozita sa acetonom se kao disperziono sredstvo za maksene koristila voda koja je efikasnija za proces delaminacije maksena. Kod postupka sa DMF za dobijanje filma isti rastvarač je korišćen i za delaminaciju maksena. Pošto je DMF polaran, pretpostavljeno je da će uspešno izvršiti delaminaciju slojeva maksena.

2. MATERIJALI I METODE

Materijali korišćeni u sintezi:

- PMMA (Acryrex®, Chi Mei Corporation, Taiwan)
- HCl (Fisher Scientific UK)
- LiF (325 mesh powder Alfa Aesar)
- Aceton (Carlo Erba Reagents, Spain)
- DMF (Sigma Aldrich)

Kao ojačanje u nanokompozitima korišćeni su makseni dobijeni MILD (minimaly intensive layer delamination) metodom. Nagrizanje MAX faze je izvedeno pomoću rastvora litijum-fluorida i koncentrovane hlorovodonične kiseline. Rastvor je napravljen u teflonskom sudu i zatim je postepeno dodavana MAX faza. Dobijena smeša je ostavljena na magnetnoj mešalici 24 h na 35°C. Nakon nagrizanja, suspenzija je ispirana dejonizovanim vodom dok supernatant nije dostigao vrednost pH 5. Isprani talog korišćen je dalje u postupku dobijanja kompozitnih filmova procesom livenja iz rastvora.

Sintetisane su 2 serije uzoraka:

Seriya A – talog je ponovo dispergovan u dejonizovanoj vodi i tretiran 1 h u ultrazvučnom kupatilu uz produvanje argonom. Dobijena disperzija je centrifugirana 30 min na 3000 o/min. Supernatant je sušen u sušnici 1 h na 70°C. Dobijeni prah je dispergovan u 20 mas% rastvoru PMMA u acetonu u takvom odnosu da se dobije nanokompozit sa sadržajem maksena od 1 mas%. Nakon 24-časovnog mešanja na sobnoj temperaturi, rastvor je izliven u petri šolju i sušen 6 h na sobnoj temperaturi.

Seriya B – talog je ponovo dispergovan u DMF-u i tretiran 1 h u ultrazvučnom kupatilu uz produvanje argonom. Disperzija je nakon tretmana u ultrazvučnom kupatilu centrifugirana 30 min na 3000 o/min i prikupljen je supernatant. Određena je koncentracija supernatanta i u njemu su rastvorene granule PMMA tako da

se dobije sadržaj maksena od 1 mas% u nanokompozitu. Nakon 24 h rastvaranja na magnetnoj mešalici, rastvor je izliven u petri šolju i sušen 24 h na 70°C.

Mehanička svojstva nanokompozita su ispitana metodom mikroindentacije na Texture Analyzer EZ-LX, Shimadzu, Japan. Brzina opterećenja do maksimalne sile od 5 N bila je 0,125 N/s, opterećenje je zadržano 30 sec, dok je brzina rastrećenja bila 0,125 N/s. Korišćen je indenter sfernog oblika od čelika, prečnika 4 mm. Prikupljeni su podaci o sili, vremenu i dubini indentacije. Uzorci za ispitivanje su pripremljeni sečenjem filmova na kvadratu dimenzija 10x10 mm i urađena su po tri uboda za svaki uzorak.

Tvrdoća i redukovani modul su za svaki uzorak izračunati pomoću metode koju su opisali Oliver i Pharr [17]. Krive rasterećenja su modelovane funkcijom sledećeg oblika:

$$F=P \cdot (x-x_0)^m \quad (1)$$

gde F predstavlja opterećenje, x dubinu indentacije, a P, x₀ i m parametre modela koji se određuju metodom najmanjih kvadrata. Nagib tangente na funkciju modela, tj. krutost K = dF/dx izračunata je pri maksimalnoj dubini indentacije i maksimalnom opterećenju (x_{max}, F_{max}). Zatim je dubina otiska x_c određena na sledeći način:

$$x_c = x_{max} - \epsilon \cdot F_{max} / K \quad (2)$$

pri čemu je vrednost ϵ postavljena na 0,75, jer ova vrednost odgovara paraboloidnom tj. sfernom indenteru. Projektovana površina otiska tvrdoće S za sferni indenter prečnika d izračunata je kao:

$$S = (d \cdot x_c - x_c^2) \cdot \pi \quad (3)$$

Konačno, tvrdoća H i redukovani modul elastičnosti E_r izračunati su iz sledećih jednačina:

$$H = F_{max} / S ; E_r = 0,5 \cdot K \cdot \sqrt{\pi / S} \quad (4)$$

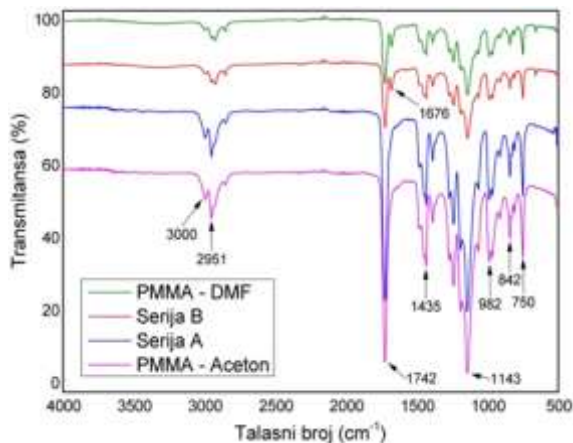
FTIR analiza je urađena pomoću Nicolet 6700 spektrometra.

SEM snimci su dobijeni na elektronskom mikroskopu FESEM Tescan MIRA 3 XMU.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

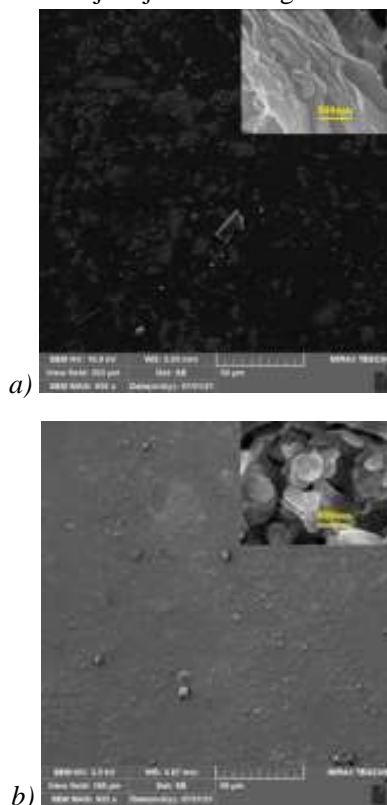
Na slici 1 su prikazani FTIR spektri uzoraka iz serija A i B, a radi poređenja su dodati i spektri čistog PMMA rastvaranog u DMF i acetonu (označeni kao PMMA - DMF i PMMA - Aceton, redom). Spektri se poklapaju po svim pikovima osim na piku 1676 cm⁻¹ koji je na uzorku B i prema dosadašnjim istraživanjima pripada istezanju C=O veze u DMF [18]. Ostali pikovi su karakteristični za PMMA. Pikovi na 3000 cm⁻¹ i 2951 cm⁻¹ potiču od istezanja C-H veze u metil grupi [19]. Istezanju C=O veze koja potiče iz PMMA

odgovara pik na 1742 cm^{-1} . Na 1435 cm^{-1} je pik od istezanja C-O veze karakteristične za ovaj polimer. Pik na 982 cm^{-1} se može pripisati estarskoj vezi dok pikovi na 750 cm^{-1} i 842 cm^{-1} potiču od istezanja C-C veze [20].



Slika 1 – FTIR uzoraka iz serija A i B

Na slici 2 prikazani su SEM snimci kompozita iz obe serije sa slikama odgovarajućih maksena u gornjem desnom uglu. Slika 2a odgovara uzorku iz serije A, a slika 2b uzorku iz serije B. Na slikama samih maksena se uočava njihova struktura, odnosno da se sastoje iz mnoštva tankih slojeva koji su u većoj ili manjoj meri odvojeni jedni od drugih

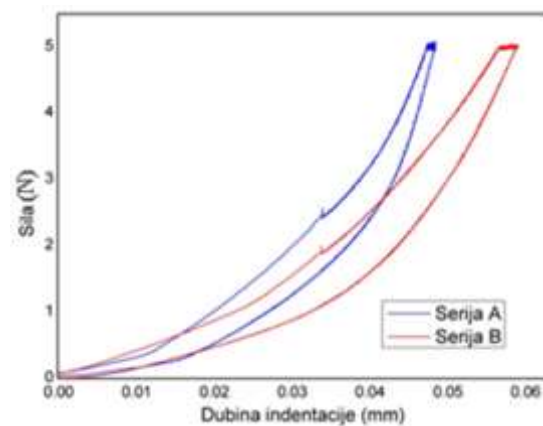


Slika 2 – SEM snimci uzoraka: a) serija A sa slikom maksena gore desno i b) serija B sa slikom maksena gore desno

Jedna dimenzija čestica maksena je reda veličine mikrona (površina nanoljuspe) i ona se uočava na slikama 2a i 2b gde su prikazane strukture kompozita. S druge strane, debljina pojedinačnih slojeva maksena je nano dimenzija što se može uočiti na snimcima samih maksena.

Ideja procesiranja kompozita je da se ojačanje polimerne matrice izvede sa što bolje raslojenim maksenimaljuspama debljine nano dimenzija. Na slici 2a se mogu uočiti dobro dispergovane čestice maksena. U slučaju uzorka iz serije B (slika 2b) čestice nisu jasno uočljive. Pošto se u postupku sinteze uzorka A koristi dejonizovana voda kao disperziono sredstvo pri tretiranju u ultrazvučnom kupatilu nakon nagrizanja MAX faze, postiže se efikasnije raslojavanje maksena.

Planarna veličina čestica i debljina slojeva-nanoljuspji je izmerena analizom priloženih slika primenom softvera za analizu slike Image-Pro plus. Urađeno je po 100 merenja za svaku sliku a veličina čestica je određena na osnovu statističke raspodele rezultata. Planarna veličine čestica je za obe serije bila od 4 do 6 μm dok je debljina nanoljuspji maksena u oba slučaja od 14 do 16 nm.



Slika 3 – Rezultati mikroindentacije uzoraka iz serija A i B

Rezultati mikroindentacije prikazani su u tabeli 1 i na slici 3. Kada se uporede vrednosti redukovanog modula elastičnosti, uočava se razlika od 74,46% u korist serije A. Efikasnijom delaminacijom maksena dejonizovanom vodom postignuta je bolja disperzija nanoljuspica. Ovo se može objasniti većom polarnošću vode kao rastvarača od DMF-a. Samim tim su dobijena i bolja mehanička svojstva u odnosu na drugi tip uzorka (B).

Uслед zaostalog DMF-a, serija B ima manji redukovan modul elastičnosti iako se koristi isti udeo ojačanja. Na dijagramima na slici 3 je prikazana po jedna reprezentativna kriva za svaki uzorak. Uočava se znatno veća deformacija pri zadržavanju opterećenja kod serije B jer zaostali DMF ima efekat plastifikatora na PMMA i praktično olakšava deformaciju materijala.

Tabela 1. Vrednosti tvrdoće i redukovanog modula elastičnosti uzoraka iz serija A i B:

Uzorak	Tvrdoća H , MPa	Redukovani modul E_r , MPa
A 1	9,96	568,46
A 2	9,42	514,88
A 3	10,67	736,70
Prosečna vrednost	10,02	606,68
B 1	9,22	379,82
B 2	10,95	386,01
B 3	10,45	277,40
Prosečna vrednost	10,21	347,74

4. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada ispitivan je uticaj rastvarača i sredstva za delaminaciju maksena na mehanička svojstva nanokompozita PMMA-makseni. FTIR analiza je pokazala da je kod serije B došlo do zaostatka DMF-a u filmu što je dovelo do slabijih mehaničkih svojstava. Pored toga, i delaminacija maksena je efikasnija primenom dejonizovane vode nego primenom DMF-a. SEM snimci potvrđuju bolju disperziju nanoljuspi maksena u slučaju delaminacije sa dejonizovanom vodom (serija A). Takođe, uzorci iz serije A su pokazali veći redukovani modul elastičnosti kao i tvrdoću. Boljom delaminacijom maksena postiže se veći udeo nano ljuspi u kompozitu čime se postiže bolje ojačanje polimerne matrice. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je postupak delaminacije maksena dejonizovanom vodom i izlivanje filmova iz rastvora sa acetonom kao rastvaračem efikasniji za dobijanje nanokompozita sa boljim mehaničkim svojstvima.

5. ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju na podršci Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj ugovora 451-03-9/2021-14/200135).

LITERATURA

- [1] Gogotsi, Y. (Ed.) *Nanomaterials handbook*. CRC press, 2017.
- [2] Fu S, Sun Z, Huang P, Li Y, & Hu N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2-30, 2019.
- [3] Unnikrishnan L, Mohanty S, Nayak S. K, & Ali A. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(12), 3943-3951, 2011.
- [4] Gross S, Camozzo, D, Di Noto V, Armelao L, & Tondello E PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- κ hybrid inorganic-organic polymer films. *European polymer journal*, 43(3), 673-696, 2007.
- [5] Huang X, & Brittain W. J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules*, 34(10), 3255-3260, 2001.
- [6] Balos S, Pilic B, Markovic D, Pavlicevic J, & Luzanin O, Poly (methyl-methacrylate) nanocomposites with low silica addition. *The Journal of prothetic dentistry*, 111(4), 327-334, 2014.
- [7] Harb S. V, Bassous N. J, de Souza T. A, Trentin A, Pulcinelli S. H, Santilli C. V, ... & Hammer, P. Hydroxyapatite and β -TCP modified PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ coatings for bioactive corrosion protection of Ti6Al4V implants. *Materials Science and Engineering: C*, 116, 111149, 2020.
- [8] B. Anasori, Y. Gogotsi, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications*, Springer, Switzerland, (2019)
- [9] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, ... & Barsoum, M. W. *Two-dimensional transition metal carbides*. *ACS nano*, 6(2), 1322-1331, 2012
- [10] Abdelmalak M. N. *MXenes: A new family of two-dimensional materials and its application as electrodes for Li-ion batteries*. Drexel University, 2014.
- [11] M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, M. N. Abdelmalak, O. Mashtalir, *Compositions comprising free standing two dimensional nanocrystals*. US Patent, 9, 193, 595, 2015
- [12] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, Lu J, Hosler B. C, Hultman L, ... & Barsoum, M. W. (2015). *Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)*. *ACS nano*, 9(10), 9507-9516.
- [13] Anasori B, Lukatskaya M. R, & Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2(2), 1-17, 2017.
- [14] Khazaei, M, Ranjbar A, Arai M, Sasaki T, & Yunoki, S, Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(10), 2488-2503, 2017.
- [15] Lipatov A, Lu H, Alhabeab M, Anasori B, Gruverman, A, Gogotsi Y, & Sinitskii A. Elastic properties of 2D Ti₃C₂T_x MXene monolayers and bilayers. *Science advances*, 4(6), eaat0491, 2018.

- [16] Legge E. J, Paton K. R, Wywijas M, McMahon G, Pemberton R, Kumar N, & Pollard A. J. *Determining the level and location of functional groups on few-layer graphene and their effect on the mechanical properties of nanocomposites*. ACS applied materials & interfaces, 12(11), 13481-13493, 2020.
- [17] Oliver W. C, & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research*, 19(1), 3-20, 2004.
- [18] Patra N, Barone A. C, & Salerno, M. (). Solvent effects on the thermal and mechanical properties of poly (methyl methacrylate) casted from concentrated solutions. *Advances in Polymer Technology*, 30(1), 12-20, 2011.
- [19] Ahmad S, Ahmad S, Doğan, S, Özcan T, & Agnihotry S. A. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*, 30(1), 31-35. 2007.
- [20] Doğan M, & Turhan, Y. The effects on antioxidant enzymes of PMMA/hydroxyapatite nanocomposites/composites. *Enzyme and Microbial Technology*, 142, 10967, 2020.

SUMMARY

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE PMMA-MXENE

In this paper, the influence of solvents and reinforcement processing methods on the mechanical properties of nanocomposite poly-(methyl methacrylate) PMMA-Ti₃C₂T_x MXene was investigated. A weight fraction of reinforcement was 1% and two types of solvents were used for sample preparation: dimethylformamide (DMF) and acetone (Ac). Deionized water and DMF were used to delaminate the MXene. An additional peak at 1675 cm⁻¹ was observed on the FTIR spectra of the obtained samples, which indicates that some amount of DMF remained in the material after drying. The results of microindentation show that samples where MXene was delaminated in deionized water and PMMA dissolved in acetone had a 74.46% higher reduced modulus of elasticity, which is supported by SEM images where better dispersion of MXenes is observed.

Key words: solvent, nanocomposite, PMMA, MXene, microhardness