

СТРУКТУРНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТЕПЕНИ АГРЕГАЦИИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ГРАФЕН

¹Магомедов Гус.М., ²Долбин И.В.*, ³Кудров Ю.В., ³Кочеткова Я.А.

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

³Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Выполнен аналитический структурный анализ степени агрегации нанополнителя в нанокompозитах полимер/графен. Он показал, что этот показатель при фиксированном содержании нанополнителя определяется только структурой агрегатов (тактоидов) графена в полимерной матрице, характеризующей ее фрактальной размерностью. Зависимость степени агрегации от размерности тактоидов нанополнителя сильнее, чем от его содержания. Это обстоятельство позволяет предложить новый вариант перколяционного соотношения для определения степени усиления полимерных нанокompозитов, которое подтвердило постулат о зависимости свойств этих наноматериалов от структуры агрегатов нанополнителя. Сама структура нанополнителя контролируется условиями формирования нанокompозитов, что позволяет прогнозировать их свойства.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, агрегация, структура, степень усиления, перколяция, фрактальный анализ.

THE STRUCTURAL INTERPRETATION OF AGGREGATION DEGREE OF NANOFILLER FOR NANOCOMPOSITES POLYMER/GRAPHENE

¹Magomedov Gus.M., ¹Dolbin I.V., ²Kudrov Yu.V., ²Kochetkova Ya.A.

¹Dagestan State Pedagogical University

²Kabardino-Balkarian State University

³Russian State University of Tourism and Service

The analytical structural analysis of aggregation degree of nanofiller in nanocomposites polymer/graphene. It has been shown that this parameter at fixed content of nanofiller is determined by structure of aggregates (tactoids) of graphene in polymer matrix only, characterized by its fractal dimension. The dependence of aggregation degree on dimension of nanofiller tactoids is stronger, than on its content. This circumstance allows to proposed a new variant of percolation relationship for determination of reinforcement degree of polymer nanocomposites, which was confirmed the postulate about dependence of properties of these nanomaterials on structure of nanofiller aggregates. The nanofiller structure itself is defined by formation conditions of nanocomposites, that allows to predict their properties.

Keywords: nanocomposite, graphene, aggregation, structure, reinforcement degree, percolation, fractal analysis.

Введение

В настоящее время хорошо известно [1-4], что основным отрицательным фактором, влияющим на свойства полимерных нанокompозитов вообще и нанокompозитов полимер/графен, в частности, является агрегация исходных частиц наполнителя любого типа. Этот эффект определяется сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между наночастицами [1] и связан с их высокой удельной поверхностью S_u порядка нескольких тысяч $\text{м}^2/\text{г}$ [4]. Авторы [5] получили следующее соотношение между параметром агрегации $k(\rho)$ и S_u :

$$k(\rho) = 7,5 \times 10^{-3} S_u,$$

где S_u дается в единицах $\text{м}^2/\text{г}$.

Наилучшие свойства, в том числе и механические, демонстрируют полимерные нанокомпозиты, наполненные диспергированным и гомогенно распределенным (неагрегированным) нанонаполнителем [2]. Однако исследование процесса агрегации нанонаполнителей в настоящее время ведется на качественном уровне в основном с использованием методов электронной микроскопии. Авторы [6] предложили первое аналитическое соотношение для учета влияния агрегации исходных наночастиц на механические свойства полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi} \right)^{1,7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, χ – параметр агрегации, определяемый следующим образом [6]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}, \quad (2)$$

где φ_{if} – относительное объемное содержание межфазных областей.

Уравнение (1) позволяет достаточно точно описать зависимость степени усиления E_n/E_m от содержания нанонаполнителя φ_n [6], но применение формулы (2) не дает возможности прогнозировать и выполнить структурный анализ параметра χ и, следовательно, E_n/E_m . Поэтому целью настоящей работы является получение аналитической взаимосвязи между структурой нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и параметром агрегации для нанокомпозитов полимер/графен.

Методика эксперимента

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) промышленного производства марки Affinity EG-8200, поставленный фирмой Dow Chemical Co. И имеющий плотность 870 кг/м³ с показателем текучести расплава 5 г/10 мин. Кроме того, для функционализации нанонаполнителя использована эта же марка ЛПЭНП, привитая малеиновым ангидридом (МА) – EG-8200-МА с содержанием МА 0,8 масс. %. В качестве нанонаполнителя применялся термически восстановленный графен (ТВГ), полученный из хлопьевидного графита, производства фирмы Alfa Aesar [3].

Смешивание компонент нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ с содержанием ТВГ 0-3 масс. % в расплаве выполнено на коническом двухшнековом экструдере модели Microcompounder производства фирмы DACA Instruments (США) при температуре 473 К в атмосфере азота в течение 8 мин при скорости вращения шнека 360 об/мин. Из этого экструдата получены образцы для испытаний в виде пленок толщиной ~ 0,1 мм методом горячего прессования при давлении 0,25 МПа и температуре 453 К [3].

Смешивание в растворе выполнено с применением 1,2-дихлорбензола в качестве растворителя при перемешивании в течение 2 дней. Образцы нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученные указанным способом, сформированы повторным растворением в 1,2-дихлорбензоле и последующим поливом на подогретую до 328 К стеклянную подложку. Изготовленные указанным способом пленки сушились при 323 К под вакуумом в течение 48 час до полного удаления растворителя [3].

Испытания на растяжение выполнены на пленочных образцах нанокомпозитов шириной 3-4 мм методом динамического механического анализа (ДМА) с использованием прибора Rheometrics Solid Analyzer II при скорости деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [3].

Результаты и их обсуждение

Для вывода аналитического соотношения с целью расчета параметра агрегации χ сделаем два предположения. Во-первых, достаточно очевидно, что увеличение содержания нанонаполнителя φ_n при прочих равных условиях должно привести к усилению его агрегации. В работе [7] было показано, что в случае дисперсно-наполненных полимерных композитов степень агрегации наполнителя повышается пропорционально $\varphi_n^{1/2}$. Во-вторых, другой вариант перколяционного соотношения (1) имеет следующую форму [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}, \quad (3)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегата частиц нанонаполнителя, которая физически строго характеризует указанную структуру.

Сравнение соотношений (1) и (3) демонстрирует, что при условии $\varphi_n = \text{const}$ повышение размерности D_f увеличивает степень усиления нанокompозита E_n/E_m и, следовательно, снижает степень агрегации χ . Поэтому, исходя из двух рассмотренных выше постулатов, можно предположить следующее соотношение для аналитического определения величины χ (χ_1):

$$\chi_1 \sim \frac{\varphi_n^{1/2}}{D_f}. \quad (4)$$

Другой способ определения этой же величины (χ_2) предоставляет соотношение (1).

Рассмотрим методы оценки размерности D_f для рассматриваемых нанокompозитов на основе ЛПЭНП. Как хорошо известно [9], агрегаты частиц нанонаполнителя, включая 2D-нанонаполнители (органоглина, графен, нитрид бора и т. п.) представляют собой фрактальные объекты. В силу этого обстоятельства их размерность D_f определяется размерностью евклидова пространства d , в котором эти агрегаты формируются. Наиболее простое соотношение между d и D_f имеет следующий вид [10]:

$$D_f(d) = \frac{d^2 + 1}{d + 1}. \quad (5)$$

При переработке расплава нанокompозита в экструдере создается его принудительное одностороннее движение через фильеру, позволяющее предположить для этого способа получения нанокompозитов $d=1$ и, согласно уравнению (5), $D_f=1,0$. Для нанонаполнителя в растворе вследствие его низкой вязкости и перемешивания создается максимально свободная диффузия частиц нанонаполнителя без ограничения направления, что позволяет предположить в этом случае $d=3$ и, согласно уравнению (5), $D_f=2,5$. И, наконец, в случае нанокompозитов ЛПЭНП-МА/ТВГ агрегаты нанонаполнителя формируются по механизму химически ограниченной агрегации, что предполагает для них $D_f=2,11$ [11]. Нетрудно видеть, что предложенная градация структуры агрегатов (тактоидов) графена, характеризуемой их фрактальной размерностью D_f , создает предпосылки для прогнозирования степени усиления нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель в зависимости от способа их получения.

На рис. 1 приведено сравнение величин степени агрегации нанонаполнителя (χ_1 и χ_2), рассчитанных указанными выше методами, для трех серий рассматриваемых нанокompозитов на основе ЛПЭНП. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие величин χ_1 и χ_2 (их среднее расхождение составляет менее 5 %, что обусловлено погрешностью эксперимента [3]). Это означает практическое равенство параметров χ_1 и χ_2 , что позволяет заменить знак пропорциональности в предполагаемом соотношении (4) на знак равенства и записать следующее уравнение:

$$\chi = \frac{\varphi_n^{1/2}}{D_f}. \quad (6)$$

Важно отметить, что уравнение (6) не содержит каких-либо постоянных коэффициентов или подгоночных параметров.

Сочетание уравнений (1) и (6) позволяет получить следующее перколяционное уравнение (напомним, что показатель 1,7 в уравнении (1) является стандартным перколяционным индексом [8]) для расчета степени усиления E_n/E_m полимерных нанокompозитов следующего вида:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n^{1/2} D_f)^{1,7}. \quad (7)$$

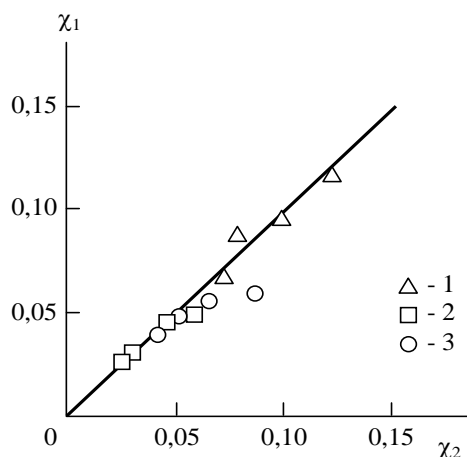


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (6) χ_1 и уравнению (1) χ_2 величин степени агрегации нанонаполнителя для нанокompозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных смешиванием в расплаве (1) и растворе (2) и ЛПЭНП-МА/ТВГ (3). Прямые линии на рис. 1 и 2 указывают соотношение 1:1

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально [3] и рассчитанных согласно уравнению (7) величин степени усиления E_n/E_m для трех серий, рассматриваемых нанокомпозитов. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 7\%$). Отметим, что теоретические значения E_n/E_m по существу являются их предсказанием с учетом изложенного выше способа оценки размерности D_f . Кроме того, уравнение (7) подтверждает хорошо известный постулат [13] – при фиксированном содержании нанонаполнителя, т. е. при условии $\varphi_n = \text{const}$, степень усиления нанокомпозита определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице, характеризуемой размерностью D_f [8].

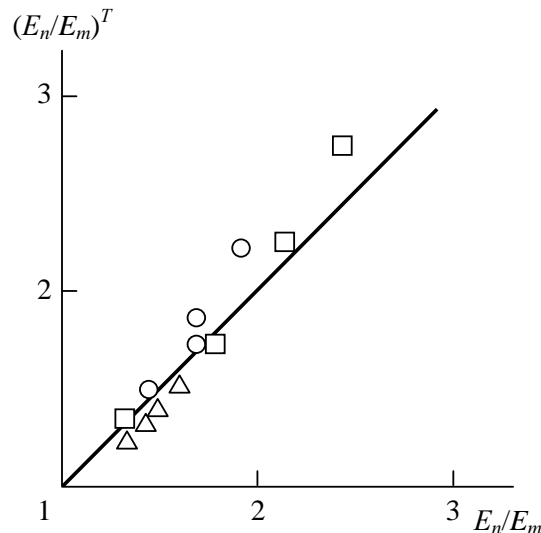


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) $(E_n/E_m)^T$ и полученных экспериментально E_n/E_m значений степени усиления для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ. Обозначения те же, что и на рис. 1

И в заключение отметим один методологический аспект. Величина φ_n определялась согласно хорошо известной формуле [3, 5]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно.

Литературные данные о плотности графена варьируются в достаточно широком диапазоне – от 1600 кг/м^3 [13] до 2500 кг/м^3 [3]. Поэтому в настоящей работе была выбрана ее средняя величина, а именно, 2000 кг/м^3 .

Заключение

Таким образом, в настоящей работе получено аналитическое соотношение, которое демонстрирует, что степень агрегации нанонаполнителя (графена) определяется двумя факторами: содержанием нанонаполнителя и структурой его агрегатов, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Подтвержден постулат, предполагающий, что степень усиления нанокомпозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя контролируется только структурой нанонаполнителя в полимерной матрице. В силу фрактальной природы агрегатов нанонаполнителя их размерность определяется механизмом агрегации (кластеризации) отдельных пластин исходного нанонаполнителя. Такая трактовка позволяет прогнозирование степени усиления полимерных нанокомпозитов как функции содержания нанонаполнителя.

Библиография

1. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale // Composites Sci. Techn. 2005. V. 65, N 3. P. 491–516.
2. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.

3. Kim H., Kobayashi S., AbdurRahim M.A., Zhang M.J., Khusainova A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods // *Polymer*. 2011. V. 52, N 5. P. 1837–1846.
4. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43, N 16. P. 6515–6530.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные наноккомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в наноккомпозитах полимер – углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.
7. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасантом, 2008. 363 с.
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления наноккомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *ФТТ*. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
9. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
10. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // *Phys. Rev. A*. 1984. V. 29, N 3. P. 1609–1611.
11. Brown D.W., Ball R.C. Computer simulation of chemically limited aggregation // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1985. V. 18, N 9. P. L517-L521.
12. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon Nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4, N 10. P. 2071–2079.
13. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure // *Carbon*. 2009. V. 47, N 15. P. 3538–3543.