

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 541.64: 539.2: 546.26-162

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/2D-НАНОПОЛНИТЕЛЬ: СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ

<sup>1</sup>Долбин И.В.\*, <sup>2</sup>Кудрова Е.Г., <sup>2</sup>Губанов Н.Н., <sup>2</sup>Савин А.В.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
<sup>2</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

\*i\_dolbin@mail.ru

*Предложена структурная модель теплового расширения полимерных нанокomпозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем, использующая представления фрактального анализа. Показано, что линейный коэффициент теплового расширения этих наноматериалов линейно зависит от обратной величины наиболее общего показателя полимерных нанокomпозитов – их степени усиления. Это означает, что тепловое расширение полимерных нанокomпозитов определяется двумя параметрами – содержанием нанонаполнителя и структурой его агрегатов в полимерной матрице, характеризующей их фрактальной размерностью, что делает эту модель предельно простой и ясной с физической точки зрения. Такой подход к моделированию позволяет количественное описание и прогнозирование коэффициента теплового расширения полимерных нанокomпозитов, что очень важно с практической точки зрения.*

**Ключевые слова:** нанокomпозит, 2D-нанонаполнитель, тепловое расширение, структура, агрегация, фрактальная размерность.

## THE HEAT EXPANSION OF NANOCOMPOSITES POLYCARBONATE/2D-NANOFILLER: THE STRUCTURAL MODEL

<sup>1</sup>Dolbin I.V., <sup>2</sup>Kudrova E.G., <sup>2</sup>Gubanov N.N., <sup>2</sup>Savin A.V.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*  
<sup>2</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

*The structural model of heat expansion of polymer nanocomposites, filled with 2D-nanofiller, using the fractal analysis notions was proposed. It has been shown that linear coefficient of thermal expansion of these materials depends linearly on reciprocal of the most general characteristic of polymer nanocomposites, namely, their reinforcement degree. This means, that the heat expansion of polymer nanocomposites is defined by two parameters – nanofiller content and structure of its aggregates in polymer matrix, characterizing by their fractal dimension, that makes this model maximally simple and clear from the physical point of view. Such approach to simulation allows quantitative description and prediction of heat expansion coefficient of polymer nanocomposites, that is very important from the practical point of view.*

**Keywords:** nanocomposite, 2D-nanofiller, heat expansion, structure, aggregation, fractal dimension.

## **Введение**

Как хорошо известно, полимеры обладают очень высоким тепловым расширением, намного превосходящим этот показатель для большинства других конструкционных материалов [1]. Это несоответствие приводит к большим затруднениям, особенно в случае применения их в сочетании с другими материалами, например, металлами, бетоном и т. д. Тепловое расширение также играет важную роль при использовании полимерных материалов в качестве клеев [1].

Введение в полимеры разного рода наполнителей является хорошо известным и эффективным способом снижения коэффициента теплового расширения [1]. Недостатком такого способа в случае использования микрочастиц в качестве наполнителя является необходимость их большого содержания для реализации существенного снижения коэффициента теплового расширения. Для полимерных нанокомпозитов также наблюдалось снижение указанного показателя, причем эквивалентное его снижение реализуется при гораздо меньших содержаниях нанонаполнителя [2].

Практическая важность процесса теплового расширения полимерных композитов предопределила разработку большого числа теоретических моделей, позволяющих описать изменение коэффициента теплового расширения при вариации характеристик их фаз и содержания наполнителя [1]. Однако все упомянутые модели не дают представления о влиянии структурных факторов на этот показатель. В настоящее время предложена перколяционная модель усиления полимерных нанокомпозитов [3], которая предполагает, что степень усиления этих наноматериалов, кроме обязательного в случае композитов содержания наполнителя, определяется только его структурой. Такие же корреляции получены и для других свойств полимерных нанокомпозитов, например, температуры термодеструкции [4] или массового фрикционного износа [5]. Поэтому целью настоящей работы является определение факторов, включая структурные, которые контролируют коэффициент теплового расширения полимерных нанокомпозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем (графитом и графеном) [6].

## **Результаты и обсуждение**

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных для нанокомпозитов поликарбонат/графит (ПК/Гф) и поликарбонат/графен (ПК/Гр), полученных в работе [6]. В качестве матричного полимера использован ПК марки Calibre 201-22 производства фирмы Dow Chemical (США), имеющий показатель текучести расплава 22 г/10 мин. при температуре 573 К и плотность 1200 кг/м<sup>3</sup>. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы этого сорта ПК, определенные методом массовой газовой хроматографии с калибровкой по полистиролу, были равны 27,1 и 50,4 кг/моль, соответственно. Графит в виде хлопьев с улучшенной поверхностью марки 3775 получен от фирмы Asbury Carbons (США) и имел удельную поверхность  $29 \times 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Термически восстановленный оксид графена с удельной поверхностью  $\sim 8 \times 10^5$  м<sup>2</sup>/кг был получен от фирмы Vorbeck Materials (США) [6].

Нанокомпозиты ПК/Гф и ПК/Гр приготовлены смешиванием в расплаве на двухшнековом микроэкструдере DACA при температуре 503–523 К и скорости вращения шнека 110 об./мин. Содержание графита в нанокомпозитах составляло 1–15 масс. % и графена – 0,25–3,0 масс. %. Образцы для испытаний получены методом экструзии на этом же микроэкструдере при температуре 538 К и имели размеры  $1 \times 1 \times 20$  мм<sup>3</sup> [6].

Модуль упругости образцов измерен методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе Rheometrics Solid Analyzer при скорости закручивания 1 Рад/с. Коэффициент линейного теплового расширения нанокомпозитов  $\beta_T$  измерен на этом же приборе при последовательном изменении температуры от 338 до 323 К, 308 и 298 К в его камере под током азота [6].

По аналогии с результатами работ [4, 5] была построена зависимость  $\beta_T$  от обратной величины степени усиления  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно), показанная на рис. 1. Как следует из графика этого рисунка, наблюдается линейная зависимость  $\beta_T$  от  $(E_n/E_m)^{-1}$ , которая аналитически описывается следующим уравнением:

$$\beta_T = \frac{7,6 \times 10^{-5}}{(E_n / E_m)}, \quad \text{К}^{-1}. \quad (1)$$

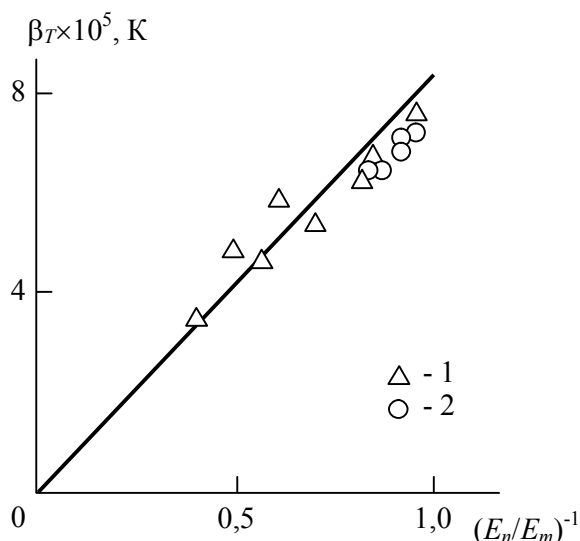


Рис. 1. Соотношение между линейным коэффициентом теплового расширения  $\beta_T$  и обратной величиной степени усиления  $(E_n/E_m)$  для нанокompозитов ПК/Гф (1) и ПК/Гр (2)

Это уравнение демонстрирует, что увеличение жесткости нанокompозита, характеризуемой его модулем  $E_n$  (величина  $E_m = \text{const}$ ) приводит к снижению линейного коэффициента теплового расширения. Такое соотношение модуля упругости твердых тел  $E$  и  $\beta_T$  хорошо известно [1]. Так, в соответствии с работой Баркера [7] величины  $E$  и  $\beta_T$  связаны следующим эмпирическим уравнением:

$$E\beta_T^2 \approx 15, \text{ Па/К}^2. \quad (2)$$

Отметим, что уравнение (2) может дать погрешность примерно в 2 раза и использовано только для приближенных расчетов и ограниченного круга материалов. Предполагается [1], что между этими параметрами могут быть установлены и другие соотношения, примером которых служит уравнение (1).

Величину степени усиления  $E_n/E_m$  можно определить согласно следующему уравнению [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (3)$$

где  $D_f$  – фрактальная размерность агрегата нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Значения параметров  $D_f$  и  $\varphi_n$  можно оценить следующим образом. Поскольку образцы для испытаний рассматриваемых нанокompозитов получены методом инъекционной экструзии [6], то следует предположить, что они формируются в одномерном евклидовом пространстве с размерностью  $d=1$ . Как известно [3], агрегаты 2D-нанонаполнителя (графита и графена) в полимерной матрице представляют собой фрактальные объекты, чья размерность  $D_f$  является функцией размерности евклидова пространства  $d$ , в котором они формируются, и соотношение указанных размерностей дается уравнением [9]

$$D_f(d) = \frac{d^2 + 1}{d + 1}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), при  $d=1$  получим  $D_f=1,0$ .

Величину  $\varphi_n$  можно оценить согласно хорошо известной формуле [3]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где  $W_n$  и  $\rho_n$  – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно. Для рассматриваемых нанонаполнителей  $\rho_n=1600 \text{ кг/м}^3$  [10].

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (1) и (3) при условии  $D_f=1,0$  зависимостей  $\beta_T(\varphi_n)$  для нанокompозитов ПК/Гф и ПК/Гр, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 10 %). Такое соответствие означает, что кроме обязательного в случае полимерных композитов вообще

параметра  $\varphi_n$ , величина линейного коэффициента теплового расширения  $\beta_T$  определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, характеризующей их размерностью  $D_f$ . Следует также отметить, что влияние  $D_f$  на величину  $\beta_T$  сильнее, чем  $\varphi_n$ , в силу квадратичной зависимости  $E_n/E_m$  от  $D_f$  (уравнение (3)).

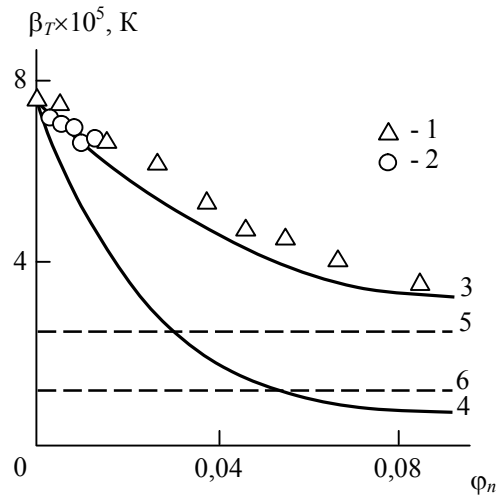


Рис. 2. Зависимости линейного коэффициента теплового расширения  $\beta_T$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$ , полученные экспериментально для нанокомпозитов ПК/Гф (1) и ПК/Гр (2), а также рассчитанные согласно уравнениям (1) и (3) при  $D_f=1,0$  (3) и  $D_f=2,5$  (4).

Горизонтальные штриховые линии указывают величины  $\beta_T$  для алюминия (5) и железа (6)

В работе [6] для оценки параметра  $\beta_T$  было использовано следующее уравнение, основанное на микромеханических моделях

$$\beta_T = \beta_m + \frac{K_f (\alpha_n - \alpha_m) J_3 \varphi_n}{K_m (2I_1 J_3 + J_1 I_3)}, \quad (6)$$

где  $\alpha_i$  и  $K_i$  – объемный коэффициент теплового расширения и объемный модуль нанонаполнителя  $f$  и полимерной матрицы  $m$ , соответственно,  $I_j$  и  $J_j$  ( $j=1$  или  $3$ ) – функции  $\alpha_i$ ,  $K_i$  и модуля сдвига  $G_i$  каждого компонента, объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  и компонент тензора Эшелби.

Сравнение уравнений (1) и (3), с одной стороны, и уравнения (6), с другой, наглядно демонстрирует преимущества сочетания первых двух уравнений и уравнения (6). С теоретической точки зрения гораздо более физически понятны и просты. С практической точки зрения регулирование коэффициента теплового расширения в полимерных нанокомпозитах требует разработки методов управления только одним параметром  $D_f$ , тогда как уравнение (6) включает большое число управляющих параметров.

Пример такого возможного регулирования размерности  $D_f$  и, следовательно, величины  $\beta_T$  приведен на рис. 2 (кривая 4). Если предположить, что формирование структуры агрегатов нанонаполнителя происходит в трехмерном евклидовом пространстве (например, в растворе), то согласно уравнению (4) получим  $D_f=2,5$ , а уравнения (1) и (3) позволяют рассчитать теоретическую зависимость  $\beta_T(\varphi_n)$  для этого случая. На рис. 2 также указаны значения  $\beta_T$  для алюминия и железа (штриховые горизонтальные линии 5 и 6, соответственно). Как следует из данных рис. 2, равенство величин  $\beta_T$  для указанных металлов и рассматриваемых нанокомпозитов достигается при относительно небольших содержаниях нанонаполнителя – для алюминия при  $\varphi_n=0,030$  ( $W_n=4,8$  масс. %) и для железа при  $\varphi_n=0,056$  ( $W_n=9,0$  масс. %), что, как отмечалось выше, важно при использовании полимерных нанокомпозитов совместно с указанными конструкционными материалами [1].

Авторы [1] выделили три класса материалов по величине их линейного коэффициента теплового расширения: материалы с высокими  $(5-30) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , средними  $(1-5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и низкими  $(0-1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  значениями  $\beta_T$ . Исходный ПК имеет величину  $\beta_T=7,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [6] и относится к материалам с высокими значениями  $\beta_T$ . При условии  $D_f=2,5$  (или  $d=3$ ) введение нанонаполнителя (графита или графена) только

с  $\varphi_n=0,012$  (~ 2 масс. %) приводит к переходу ПК во второй класс (средние  $\beta_T$ ), а введение  $\varphi_n=0,075$  (~ 12 масс. %) этих нанонаполнителей – к переходу в третий класс (низкие  $\beta_T$ ). И в заключение отметим, что в настоящее время существуют технологические методы, позволяющие получать нанокompозиты с  $D_f \rightarrow 3$  [11, 12].

### **Выводы**

Следовательно, в настоящей работе предложена простая структурная модель, использующая представления фрактального анализа и позволяющая описание и прогнозирование величины линейного коэффициента теплового расширения полимерных нанокompозитов. Показано, что кроме обязательного для всех полимерных композитов параметра (объемного содержания нанонаполнителя), коэффициент теплового расширения определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов, характеризуемой их фрактальной размерностью. Такой подход имеет предельно ясный физический смысл с теоретической точки зрения и технологичен с практической. Показано, что именно структура агрегатов нанонаполнителя, а не его содержание, оказывает наиболее сильное влияние на коэффициент теплового расширения полимерных нанокompозитов.

### **Библиография**

1. Холлидей Л., Робинсон Дж. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. М.: Химия, 1980. С. 241–283.
2. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites // Polymer. 2008. V. 49, N 9. P. 3187–3204.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Механизмы роста и структура кластеров 2D-нанонаполнителя в полимерных средах // ФТТ. 2019. Т. 61, № 1. С. 178–181.
4. Козлов Г.В., Языев С.Б., Долбин И.В. Термостабильность нанокompозитов полимер/органоглина: структурный анализ // ТВТ. 2021. Т. 59, № 2. С. 277–279.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В., Давыдова В.В. Зависимость трибологических характеристик нанокompозитов полиэфиркетон/графен от фрактальной размерности наполнителя // Трение и износ. 2020. Т. 41, № 2. С. 235–240.
6. Kim H., Macosko C.W. Processing-property relationships of polycarbonate/grapheme composites // Polymer. 2009. V. 50, N 22. P. 3797–3809.
7. Barker R.E. An approximate relation between elastic moduli and thermal expansivities // J. Appl. Phys. 1963. V. 34, N 1. P. 107–116.
8. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62, № 1. С. 112–116.
9. Tokuyama M., Kawasaki K. Fractal dimensions for diffusion-limited aggregation // Phys. Lett. 1984. V. 100, N 7. P. 337–340.
10. Xu Y., Hong W., Bai H., Li Ch., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/grapheme oxide composite films with layered structure // Carbon. 2009. V. 47, N 15. P. 3538–3543.
11. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Influence of carbon nanotube interactions on mechanical properties of high-modulus polymer nanocomposites // Fibre Chem. 2021. V. 53, N 4. P. 237–239.
12. Козлов Г.В., Долбин И.В. Условия получения высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки // ЖТФ. 2021. Т. 91, № 3. С. 440–443.