

УДК 541.64:539.2

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/2D-НАНОПОЛНИТЕЛЬ ОТ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ

© 2019 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹. *

¹Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 360004 Нальчик, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 14.02.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Предложена методика расчета фрактальной размерности структуры тактоидов 2D-нанонаполнителя (оксида графена) в полимерной матрице нанокompозита. Фрактальная природа тактоидов приводит к тому, что только часть их поверхности (неэкранированная поверхность) доступна для формирования межфазных контактов полимерная матрица–2D-нанонаполнитель. Увеличение размерности неэкранированной поверхности определяет повышение относительной доли межфазных областей и, как следствие, улучшение механических свойств нанокompозитов. Предполагается, что определенное влияние на указанные свойства оказывает взаимодействие тактоидов оксида графена между собой.

Ключевые слова: нанокompозит, оксид графена, 2D-нанонаполнитель, структура, фрактальная размерность, тактоид, неэкранированная поверхность, межфазные области, механические свойства.

DOI: 10.1134/S1028096019110116

ВВЕДЕНИЕ

Как предположили авторы [1], свойства полимерных нанокompозитов определяются структурой нанонаполнителя, формируемой в полимерной матрице. С помощью современных экспериментальных методик было обнаружено [2], что в нанокompозитах полимер/2D-нанонаполнитель агрегаты (тактоиды) нанонаполнителей являются фрактальными объектами. Одной из наиболее важных особенностей таких объектов является контакт с окружающей средой (в рассматриваемом случае с полимерной матрицей) только части их поверхности – так называемой неэкранированной поверхности, имеющей размерность d_u [3]. Очевидно, что такое ограничение контакта будет оказывать существенное влияние на межфазные эффекты в полимерных нанокompозитах, которые в значительной степени определяют их свойства [4, 5]. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния “доступности” поверхности частиц (агрегатов частиц) 2D-нанонаполнителя на межфазные явления и свойства нанокompозитов на примере нанокompозитов поливиниловый спирт/оксид графена [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластины оксида графена получены из порошка природного графита методом Хаммера [6]. Сначала порошок графита очищали диализом для удаления остаточных металлических примесей, затем фильтровали и сушили в вакууме при температуре 333 К в течение 24 ч. Полученный порошкообразный оксид графена обрабатывали в деионизированной воде ультразвуком для образования гомогенной дисперсии [6].

В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы Beijing Chem. (Китай). Пленки нанокompозитов поливиниловый спирт/оксид графена с содержанием оксида графена 1–5 мас. % получены вакуумной фильтрацией дисперсий спирта и оксида в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с порами размером 0.2 мкм производства фирмы Nuclearpore (Великобритания). Их подвергали сушке при указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокompозитов дополнительно сушили при 333 К в течение 1 ч [6].

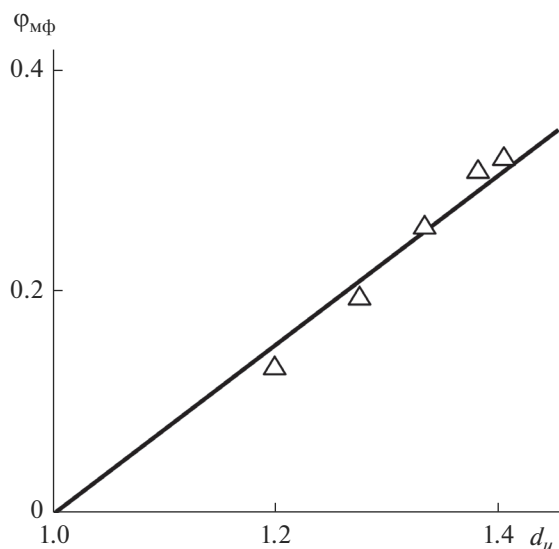


Рис. 1. Зависимость относительной доли межфазных областей Φ_{mf} от фрактальной размерности неэкранированной поверхности тактоидов нанонаполнителя d_u для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена.

Механические испытания выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы Changchun Xinke Co. (Китай). В качестве образцов использованы пленки толщиной 78–120 мкм, шириной 2–3 мм и длиной 20–25 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К, скорости ползуна 1 мм/мин и предварительной нагрузке 1 Н [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фрактальную размерность неэкранированной (доступной для контакта с полимерной матрицей и, следовательно, способной к формированию межфазных контактов) поверхности частиц (агрегатов частиц или тактоидов) 2D-нанонаполнителя d_u можно определить согласно уравнению [3]:

$$d_u = (d_f^{\text{такт}} - 1) + \frac{d - d_f^{\text{такт}}}{d_w}, \quad (1)$$

где $d_f^{\text{такт}}$ – размерность структуры тактоида 2D-нанонаполнителя, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в данном случае $d = 3$), d_w – размерность случайного блуждания частиц (сегментов полимерной цепи), формирующих контакт с поверхностью тактоида, которую можно определить согласно правилу Аарони–Штауффера [7]:

$$d_w = d_f^{\text{такт}} + 1. \quad (2)$$

В свою очередь, размерность $d_f^{\text{такт}}$ определяется из условия, что фрактальная размерность структуры нанокомпозита d_f^H , которая является результатом взаимодействия двух фрактальных объектов – структуры матричного полимера с размерностью d_f^M и структуры тактоидов 2D-нанонаполнителя с размерностью $d_f^{\text{такт}}$ – определяется согласно уравнению [8]:

$$d_f^H = \frac{d(2d_f^M - d_f^{\text{такт}})}{d + 2(d_f^M - d_f^{\text{такт}})}. \quad (3)$$

Размерности d_f^H и d_f^M или просто d_f рассчитывали следующим образом [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (4)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [10]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}. \quad (5)$$

Здесь σ_T и E – предел текучести и модуль упругости полимерного материала соответственно.

Степень межфазных взаимодействий в полимерных нанокомпозитах можно оценить с помощью относительной доли межфазных областей Φ_{mf} на границе раздела нанонаполнитель–полимерная матрица, которая определяется из следующего перколяционного соотношения [4]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\Phi_H + \Phi_{mf})^{1.7}, \quad (6)$$

где E_H и E_M – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_H/E_M принято называть степенью усиления нанокомпозита), Φ_H – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое согласно известной формуле [4]:

$$\Phi_H = \frac{W_H}{\rho_H}. \quad (7)$$

Здесь W_H – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_H – его плотность, которая в случае оксида графена равна 1600 кг/м³ [6].

На рис. 1 приведена зависимость относительной доли межфазных областей Φ_{mf} от размерности d_u для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена, которая показала увеличение Φ_{mf} по мере роста d_u , что и ожидалось. Аналитически эту зависимость можно описать следующим образом:

$$\Phi_{mf} = 0.75(d_u - 1). \quad (8)$$

Из уравнения (1) следует, что предельные значения d_u равны: $d_u = 1$ при $d_f^{\text{такт}} = 1$ и $d_u = 2$ при $d_f^{\text{такт}} = 3$, и это позволяет определить интервал вариации относительной доли межфазных областей для рассматриваемых нанокомпозитов: $\varphi_{\text{мф}} = 0 - 0.75$. Как известно [11, 12], межфазные области являются таким же армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокомпозита, как и собственно нанонаполнитель. И уравнение (6) фиксирует этот факт в аналитической форме. Используя уравнения (6) и (8), можно рассчитать степень усиления E_n/E_m . Для сравнения на рис. 2 приведены экспериментальная и рассчитанная указанным способом зависимости E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n в нанокомпозите поливиниловый спирт/оксид графена. Как следует из рисунка, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет 3.5%.

Авторы [2] предложили следующее уравнение для описания степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha\varphi_n, \quad (9)$$

где α – так называемое аспектное отношение анизотропного нанонаполнителя, т.е. отношение длины к толщине.

Как показано в [6], уравнение (9) для E_n/E_m рассматриваемых нанокомпозитов справедливо при условии, когда

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 60.8\varphi_n, \quad (10)$$

откуда следует $\alpha = \text{const} = 60.8$. Хотя указанное условие предполагает постоянство структуры тактоидов оксида графена в полимерной матрице, оценки согласно уравнению (1) показали изменение фрактальной размерности тактоидов в интервале $d_f^{\text{такт}} = 1.75 - 2.13$. Поскольку фрактальная размерность – физически строгая структурная характеристика [13], это означает, что параметр α является геометрическим, а не структурным показателем. Изменение структуры тактоидов оксида графена может быть результатом повышения относительной доли межфазных областей (для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена $\varphi_{\text{мф}} = 0.132 - 0.325$) и/или увеличения числа тактоидов (и усиления взаимодействия между ними), обусловленного ростом содержания нанонаполнителя в интервале $0.00625 - 0.0312$. На рис. 3 приведена зависимость $d_u(\varphi_n^{1/2})$ (такая форма этой зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых нанокомпозитов, которая показала рост d_u и, следовательно,

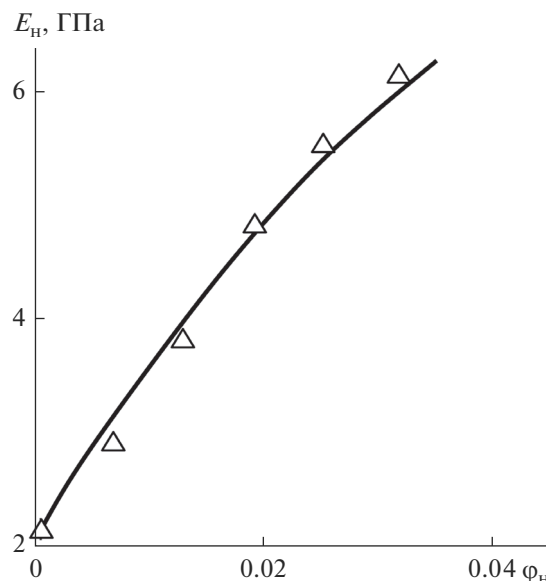


Рис. 2. Сравнение экспериментальной (точки) и рассчитанной согласно уравнениям (6) и (8) зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена.

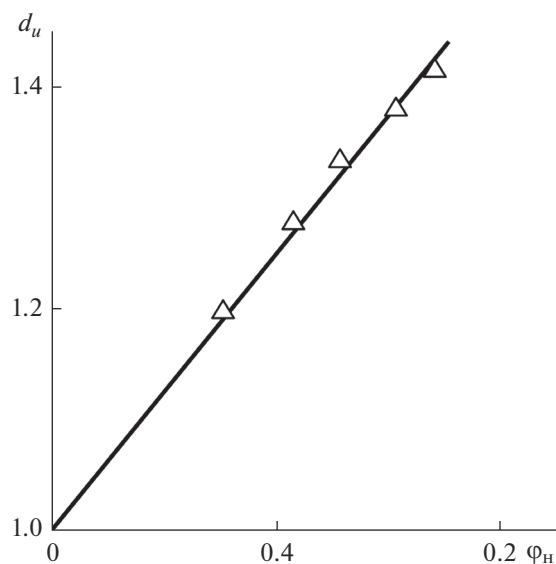


Рис. 3. Зависимость фрактальной размерности неэкранированной поверхности тактоидов оксида графена d_u от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена.

$d_f^{\text{такт}}$ (уравнения (1) и (2)) по мере повышения φ_n , что можно выразить следующим уравнением:

$$d_u = 1 + 2.40\varphi_n^{1/2}. \quad (11)$$

Обращает на себя внимание важная особенность уравнения (11) – при увеличении φ_n в пять

раз дробная часть размерности d_u , которая является основной информативной составляющей d_u , увеличивается только в 2.23 раза. Это обстоятельство указывает на то, что зависимость $E_H/E_M(\varphi_H)$ имеет более сложный характер, чем предполагает уравнение (10) [14–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что повышение фрактальной размерности неэкранированной, т.е. доступной для контакта с полимерной матрицей, поверхности агрегатов (тактоидов) 2D-нанонаполнителя приводит к увеличению относительной доли межфазных областей и, как следствие, к росту степени усиления нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Увеличение содержания нанонаполнителя определяет повышение указанной фрактальной размерности, но более слабое, чем рост содержания нанонаполнителя. Предполагается, что последний эффект может быть обусловлен увеличением относительной доли межфазных областей и/или усилением взаимодействия тактоидов оксида графена между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H. et al.* // *Soft Mater.* 2008. V. 4. № 10. P. 2071. <https://doi.org/10.1039/b805314f>
2. *Schaefer D.W., Justice R.S.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 24. P. 8501. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
3. *Meakin P., Coniglio A., Stanley H.F., Witten T.A.* // *Phys. Rev. A.* 1986. V. 34. № 4. P. 3325. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.3325>
4. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
5. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // *Mater. Phys. Mechan.* 2017. V. 32. № 1. P. 94.
6. *Xu Y., Hong W., Bai H. et al.* // *Carbon.* 2009. V. 45. № 15. P. 3538. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022>
7. *Стенли Х.* // Фракталы в физике / Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988. С. 463.
8. *Hentschel H.G.E., Deutch J.M.* // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. № 3. P. 1609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.29.1609>
9. *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Мин-ва обороны СССР, 1991. 404 с.
10. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
11. *Kozlov G.V., Mikitaev A.K.* Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH Comp., 2013. 318 p.
12. *Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P. et al.* // *Polymer.* 2006. V. 47. № 23. P. 8556. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
13. *Козлов Г.В.* Фрактальная механика полимеров. М.: Спутник+, 2016. 356 с.
14. *Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 7. С. 96.
15. *Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0207352815050145>
16. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S0207352816020062>
17. *Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V.* // *Polymer Sci. Ser. D.* 2016. V. 9. № 3. P. 286. <https://doi.org/10.1134/S1995421216030187>

Dependence of Degree of Reinforcement of Polymer/2D Nanofiller Nanocomposites on Structure of Nanofiller Surface

G. V. Kozlov, I. V. Dolbin

A method for calculation of the fractal dimension of the structure 2D nanofiller (grapheme oxide) tactoids in the polymer matrix of nanocomposite is proposed. The consequence of fractal nature of tactoids is that only a part of their surface (non-screened surface) is available for formation of interface contacts of polymer matrix–2D nanofiller. An increase in non-screened surface dimension defines enhancement of relative fraction of interface regions and, as consequence, improvement of mechanical properties of nanocomposites. The interaction between grapheme oxide tactoids is assumed to influence on these properties.

Keywords: nanocomposite, graphene oxide, 2D nanofiller, structure, fractal dimension, tactoid, non-screened surface, interface regions, mechanical properties.