

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ АФФИННОСТИ КОМПОНЕНТОВ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ГРАФЕН НА ИХ СВОЙСТВА

© 2022 г. Г. В. Козлов<sup>а</sup>, И. В. Долбин<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, 360004 Россия

\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 18.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

В рамках фрактального анализа исследовано влияние аффинности (сродства) компонентов нанокomпозитов поливиниловый спирт/оксид графена на степень агрегации нанонаполнителя и их механические характеристики. Показано, что повышение уровня аффинности, характеризуемого разностью размерностей полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя в местах контакта, приводит к улучшению качества нанокomпозитов, а именно: уменьшение разности означает снижение уровня агрегации нанонаполнителя и повышение степени усиления нанокomпозитов. Процесс агрегации 2D-нанонаполнителя тесно связан с межфазными эффектами в нанокomпозите.

**Ключевые слова:** нанокomпозит, оксид графена, аффинность, агрегация, межфазные эффекты, размерность, степень усиления.

**DOI:** 10.31857/S1028096022010083

### ВВЕДЕНИЕ

Аффинностью принято называть термодинамическую характеристику, количественно описывающую степень взаимодействия веществ [1]. Этот термин трактуется сродство одного вещества к другому при протекании какой-либо реакции. Это может быть химическим сродством, сродством к электрону, протону. В случае нанокomпозитов под аффинностью, как правило, понимается термодинамическое сродство между полимерной матрицей и нанонаполнителем [2, 3]. Однако кроме химических аспектов применительно к полимерным нанокomпозитам существует еще и структурная аффинность, которая заключается в близости структурных характеристик компонентов нанокomпозита и которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя.

Как известно [4], агрегация нанонаполнителя в полимерной матрице существенно ухудшает свойства полимерных нанокomпозитов. В них этот эффект проявляется сильнее, чем в микрокомпозитах (композитах, имеющих наполнитель с размерами порядка  $10^{-6}$  м), вследствие большой удельной площади поверхности  $S_u$ , составляющей величину порядка  $10^6$  м<sup>2</sup>/кг [5].

Для нанокomпозитов разного типа характерен свой специфический вид агрегации нанонапол-

нителя. В частности, 2D-нанонаполнители (органоглина, оксид графена, нитрид бора, графен) формируют “пачки” (тактоиды), состоящие из нескольких коллинеарно упакованных пластин нанонаполнителей [6]. Степень агрегации 2D-нанонаполнителей определяет размерность их агрегатов [7] и, как следствие, оказывает влияние на уровень аффинности нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Поэтому целью настоящей работы было исследование взаимосвязи степени агрегации нанонаполнителя и уровня аффинности компонентов структуры, соответствующих нанокomпозитов, а также влияния этих характеристик на их свойства на примере нанокomпозитов поливиниловый спирт/оксид графена (ПВС/ОГ) [8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластины оксида графена получены из порошка природного графита методом Хаммера [8]. Сначала порошок графита очищали в ходе диализа 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 [8].

В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы Beijing Chem (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием оксида графена 1–5 мас. % получены вакуумной фильтрацией дисперсий ПВС и оксида графена в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с порами размером 0.2 мкм производства фирмы Nucleopore (Великобритания). Их подвергали сушке в указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокомпозитов дополнительно сушили при 333 К в течение 1 ч [8].

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 [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как хорошо известно [4, 9], основным процессом, оказывающим негативное влияние на свойства полимерных нанокомпозитов, является агрегация исходных частиц нанонаполнителя. Оценить количественно степень агрегации нанонаполнителя можно с помощью параметра  $\chi$ , который определяется с помощью уравнения [10]:

$$\chi = \frac{\Phi_n}{\Phi_n + \Phi_{if}}, \quad (1)$$

где  $\Phi_n$  и  $\Phi_{if}$  – относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Другой вариант определения степени агрегации  $\chi$  предложен в [4]:

$$\chi = \frac{0.35}{b_\alpha}, \quad (2)$$

где  $b_\alpha$  – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в композитах, который можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2.92b_\alpha\Phi_n)^{1.7}, \quad (3)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокомпозита).

Зависимость степени усиления  $E_n/E_m$  от степени агрегации нанонаполнителя  $\chi$  определяется следующим простым соотношением [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11\left(\frac{\Phi_n}{\chi}\right)^{1.7}. \quad (4)$$

Приравняв правые части соотношений (3) и (4), можно получить уравнение (2) уже теоретически. Отметим, что уравнения (1) и (2) предполагают зависимость степени агрегации нанонаполнителя от межфазных эффектов, характеризующихся либо относительной долей межфазных областей  $\Phi_{if}$  (уравнение (1)), либо уровнем межфазной адгезии  $b_\alpha$  (уравнение (2)): чем сильнее выражены эти эффекты или чем больше  $\Phi_{if}$  или  $b_\alpha$ , тем меньше степень агрегации нанонаполнителя. Уравнение (1) предполагает, что чем больше  $\Phi_{if}$ , тем сильнее “диссипация” агрегации нанонаполнителя и тем меньше ее степень  $\chi$ . Наличие межфазных областей в структуре нанокомпозитов снижает степень агрегации ниже единицы. Как известно [9], параметр  $b_\alpha$  определяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина  $b_\alpha = 0$  означает отсутствие межфазной адгезии, условие  $b_\alpha = 1.0$  определяет совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию, а критерий  $b_\alpha > 1.0$  дает условие реализации эффекта наноадгезии. Физический смысл уравнения (2) также очевиден: сильные межфазные связи, характеризующиеся параметром  $b_\alpha$ , удерживают частицы нанонаполнителя от агрегации (“слипания”). Для нанокомпозитов ПВС/ОГ интервал  $b_\alpha$  составляет 7.23–3.90, т.е. в них реализуется эффект наноадгезии, приводящий к существенному снижению степени агрегации частиц оксида графена. Поскольку эффект наноадгезии является истинным наноэффектом, т.е. степень его реализации зависит от размера частиц нанонаполнителя [9], то это означает существование структурных наноэффектов в рассматриваемых нанокомпозитах и, как следствие, необходимость учета их влияния на свойства этих наноматериалов.

Как отмечалось выше, аффинность применительно к описанию структурных эффектов в полимерных нанокомпозитах можно количественно описать как разность  $\Delta d_f$  фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы  $d_f$  и поверхности нанонаполнителя  $d_{sur}$ :

$$\Delta d_f = d_f - d_{sur}. \quad (5)$$

Размерность структуры нанокомпозита  $d_f$ , которая принята равной размерности структуры полимерной матрицы, определена согласно уравнению [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (6)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в данном случае  $d = 3$ ),  $\nu$  – коэффициент Пуассона, определяемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [11]:

$$\frac{\sigma_Y}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (7)$$

где  $\sigma_Y$  и  $E_n$  – предел текучести и модуль упругости нанокompозита соответственно.

Оценки согласно уравнению (7) показали увеличение размерности структуры  $d_f$  нанокompозитов ПВС/ОГ в диапазоне 2.720–2.866 при изменении массового содержания оксида графена от 1 до 5 мас. %. Фрактальную размерность поверхности тактоидов оксида графена можно определить с помощью следующего соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 130\varphi_n \left[ 1 - (d - d_{\text{sur}})^{1/1.7} \right], \quad (8)$$

а значения  $\varphi_n$  рассчитать согласно хорошо известной формуле [9]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (9)$$

где  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_n$  – его плотность, равная для оксида графена 1600 кг/м<sup>3</sup> [8], а сумма  $(\varphi_n + \varphi_{if})$  рассчитана с помощью следующего соотношения [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}. \quad (10)$$

Как известно [12], для рассматриваемых нанокompозитов зависимость  $E_n/E_m(\varphi_n)$  линейна и описывается следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 60.8\varphi_n. \quad (11)$$

Сочетание уравнений (8) и (11) позволяет получить следующее условие:  $d_{\text{sur}} = \text{const} = 2.56$ . Следовательно, изменение аффинности  $\Delta d_f$  для нанокompозитов ПВС/ОГ определяется только вариацией размерности  $d_f$  или, другими словами, модификацией структуры матричного полимера при введении нанонаполнителя.

На рис. 1 приведена зависимость степени агрегации частиц оксида графена  $\chi$  от уровня аффинности структуры  $\Delta d_f$  для нанокompозитов ПВС/ОГ. Как следует из рисунка, наблюдается усиление агрегации пластин оксида графена по мере роста параметра  $\Delta d_f$ , т.е. снижения уровня аффинности компонентов нанокompозита, что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$\chi = 0.005 + 0.22\Delta d_f. \quad (12)$$

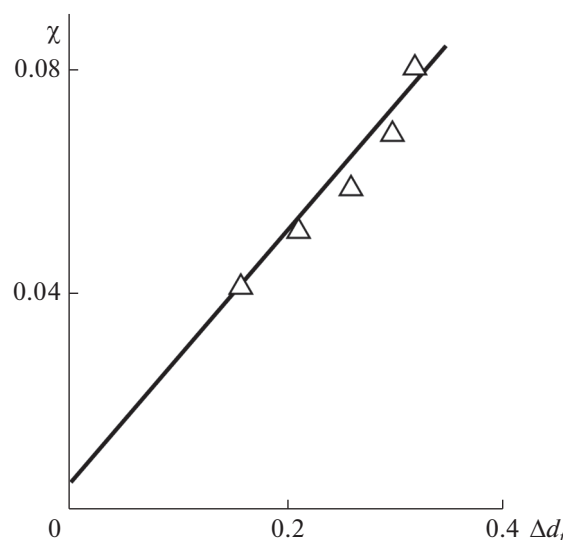
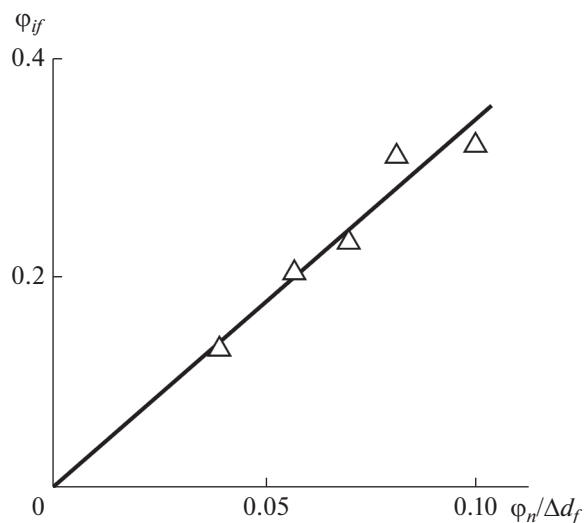


Рис. 1. Зависимость степени агрегации нанонаполнителя  $\chi$  от уровня аффинности его компонентов  $\Delta d_f$  для нанокompозитов ПВС/ОГ.

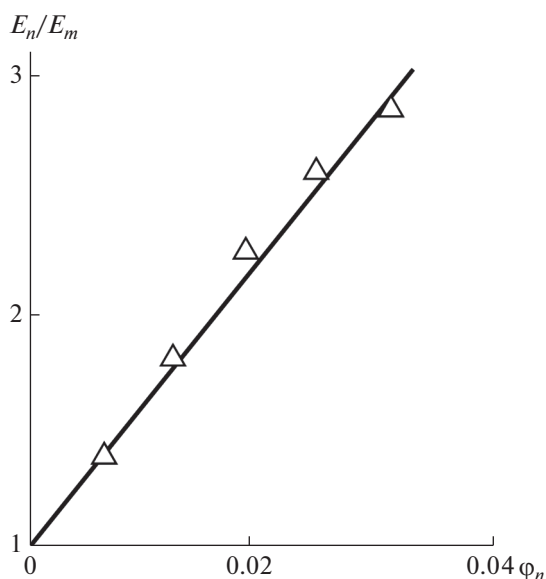
Отметим, что при полном соответствии размерностей  $d_f$  и  $d_{\text{sur}}$  (их соразмерности [13]) степень агрегации  $\chi$  имеет хотя и небольшую ( $\chi = 0.005$ ), но конечную величину. Физически это оправдано, поскольку согласно уравнению (4) такая величина  $\chi$  не позволяет получить нереальное условие  $E_n/E_m = \infty$ .

Как хорошо известно [14], плотноупакованные межфазные области в полимерных нанокompозитах являются таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно нанонаполнитель. Для нанокompозитов ПВС/ОГ было отмечено, что увеличение содержания нанонаполнителя не приводит к пропорциональному росту содержания межфазных областей: повышение  $\varphi_n$  в пять раз дает увеличение  $\varphi_{if}$  только в 2.5 раза. Для объяснения этого несоответствия на рис. 2 приведена зависимость  $\varphi_{if}$  от отношения  $\varphi_n/\Delta d_f$ , которая оказалась линейной и проходящей через начало координат. Это обстоятельство указывает, что непропорциональному росту  $\varphi_n$  увеличение  $\varphi_{if}$  обусловлено снижением уровня аффинности компонентов нанокompозита, т.е. повышением  $\Delta d_f$ . Так, при сохранении величины  $\Delta d_f = 0.042$ , полученной для нанокompозита ПВС/ОГ с 1 мас. % нанонаполнителя, для этого же нанокompозита с 5 мас. % оксида графена величина  $E_n/E_m$  составляла бы 7.4, тогда как экспериментально полученное значение этого параметра равно всего 2.9.

И, наконец, используя уравнения (4) и (12), можно теоретически рассчитать степень усиления  $E_n/E_m$  для рассматриваемых нанокompозитов. На рис. 3 приведены для сравнения эксперимен-



**Рис. 2.** Зависимость относительного содержания межфазных областей  $\phi_{if}$  от комплексного параметра  $(\phi_n/\Delta d_f)$  для нанокompозитов ПВС/ОГ.



**Рис. 3.** Экспериментальная (сплошная линия) и рассчитанная согласно уравнениям (4) и (12) (символы) зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\phi_n$  для нанокompозитов ПВС/ОГ.

тально полученные и рассчитанные указанным образом зависимости  $E_n/E_m(\phi_n)$  для нанокompозитов ПВС/ОГ, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 4%).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что процесс агрегации оксида графена в

нанокompозитах ПВС/ОГ связан с межфазными явлениями, которые количественно можно охарактеризовать уровнем аффинности компонентов нанокompозита или разностью их размерностей в месте контакта. Степень агрегации однозначно определяется уровнем аффинности компонентов нанокompозита, но даже при нулевом ее уровне степень агрегации имеет небольшую, но ненулевую величину. Содержание межфазных областей в полимерных нанокompозитах контролируется как содержанием нанонаполнителя, так и уровнем аффинности компонентов. Такой подход позволяет оценивать качество полимерных нанокompозитов с помощью уровня аффинности их компонентов – чем больше уровень, тем выше качество нанокompозита. Для оценки уровня аффинности следует использовать реальные (например, с учетом степени агрегации нанонаполнителя), а не номинальные величины фрактальных размерностей. Выполненные оценки показали невозможность реализации нулевой степени агрегации, что не позволяет получить физически нереальную степень усиления, равную бесконечности. Предложенная модель показала хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патрушев Л.И. // Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М.: Наука, 2004. С. 526.
2. Paul D.R., Robeson L.M. // Polymer. 2008. V. 49. № 9. P. 3187.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
3. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
4. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник+, 2020. 292 с.
5. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6515.  
<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 97.  
<https://doi.org/10.1134/S0207352819080080>
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С. 1488.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.08.47975.437>
8. Xu Y., Hong W., Bai H. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 15. P. 3538.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022>
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
10. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. № 2. С. 125.  
<https://doi.org/10.15372/PMTF20200212>

11. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
12. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S1027451019060119>
13. Coniglio A., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 13. P. 1068.
14. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S0207352816020062>

## Influence of the Affinity of the Structure Components of Polymer/Graphene Nanocomposites on Their Properties

G. V. Kozlov<sup>1</sup>, I. V. Dolbin<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, 360004 Russia*

*\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru*

The influence of the affinity of the components of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites on the degree of aggregation of the nanofiller and their mechanical characteristics has been studied within the framework of fractal analysis. It is shown that an increase in the affinity level, characterized by the difference in the dimensions of the polymer matrix and the nanofiller surface at the contact sites, leads to an improvement in the nanocomposite performance, namely: a decrease in the difference means a decrease in the level of the nanofiller aggregation and an increase in the degree of reinforcement of nanocomposites. The process of 2D nanofiller aggregation is connected closely with interfacial effects in the nanocomposite.

**Keywords:** nanocomposite, graphene oxide, affinity, aggregation, interfacial effects, dimension, reinforcement degree.