

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64:546.26

ВЗАИМОСВЯЗЬ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ГРАФЕН

© 2020 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 04.12.2018 г.

Исследована взаимосвязь эффективной (реальной) удельной поверхности нанополнителя и модуля упругости для нанокompозитов полимер/графен. Процесс агрегации 2D-нанополнителя графена (формирование его тактоидов) приводит к снижению его эффективной удельной поверхности, поскольку поверхность пластин графена внутри тактоида, не взаимодействующая с полимерной матрицей, не оказывает влияния на формирование свойств нанокompозитов. Этот эффект реализуется только выше порога перколяции нанополнителя. Предложена трактовка, позволяющая оценку числа пластин графена в одном тактоиде. Дальнейшие расчеты позволяют определить эффективную удельную поверхность нанополнителя и степени усиления нанокompозита.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, агрегация, тактоид, удельная поверхность, порог перколяции, модуль упругости

DOI: 10.31857/S0044185620030213

ВВЕДЕНИЕ

Как хорошо известно [1], многочисленные поверхности раздела в наноматериалах играют решающую роль в существенном изменении их структуры и свойств. В связи с этим большое внимание при исследовании полимерных нанокompозитов уделяется таким явлениям и характеристикам, относящимся к поверхностям раздела полимерная матрица-нанополнитель, как структура поверхности частиц (агрегатов частиц) нанополнителя, межфазная адгезия, формирование межфазных областей и т.п. [2–5]. Следует отметить сильное влияние агрегации исходных частиц нанополнителя на указанные выше факторы [6]. Для полимерных нанокompозитов все сказанное выше приобретает особую важность в силу, как минимум, трех обстоятельств. Во-первых, наночастицы вообще обладают очень высокой удельной поверхностью. Так, для графена теоретическая максимальная удельная поверхность S_u составляет 2630 м²/г [7]. Во-вторых, следствием очень высокой величины S_u является сильная склонность нанополнителей в агрегации, что выражается следующей формулой [8]:

$$k(\rho) = 7.5 \times 10^{-3} S_u, \quad (1)$$

где $k(\rho)$ – параметр агрегации, а S_u дается в м²/г.

И, наконец, в-третьих, межфазные области в полимерных нанокompозитах являются таким же армирующим (усиливающим) элементом их структуры, как и собственно нанополнитель [9]. Наиболее прямым и очевидным способом определения влияния величины S_u на свойства полимерных нанокompозитов является следующее уравнение [3, 10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0.642 S_u \phi_n, \quad (2)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), ϕ_n – объемное содержание нанополнителя.

Уравнение (2) наглядно демонстрирует влияние структуры поверхности нанополнителя на величину E_n/E_m , которая является наиболее важной механической характеристикой нанокompозитов, – величина S_u по существу полностью определяет степень усиления, кроме всегда входящего в подобные уравнения параметра ϕ_n . В свою очередь, повышение ϕ_n приводит к интенсификации агрегации нанополнителя и соответствующему снижению S_u [6]. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния удельной поверхности нанополнителя, ко-

торая является функцией его содержания и, следовательно, уровня его агрегации, на модуль упругости нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель на примере 12 нанокомпозитов полимер/графен.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для экспериментального обоснования и подтверждения предлагаемой теоретической модели использованы необходимые данные для 12 нанокомпозитов полимер/графен со стеклообразной и аморфно-кристаллической матрицей [7]. Значения модуля упругости матричного полимера E_m и объемного содержания графена φ_n варьировались в пределах 0.26–2.35 ГПа и 0.0046–0.0310, соответственно, т.е. примерно на порядок. В качестве матричных полимеров были использованы поливинилацетат, полиметилметакрилат (дважды), поликапроамид, эпоксиполимер, поливинилиденфторид, стирол-акрилонитрил, поликарбонат, полиамид-6, полистирол, полипропилен и полиакрилонитрил [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, усиление агрегации графена ухудшает механические свойства нанокомпозитов [6]. Оценить степень агрегации 2D-нанонаполнителя, который в этом процессе образует пачки (тактоиды), состоящие из N_{pl} коллинеарно уложенных отдельных пластин графена, можно следующим образом. В работе [11] для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель было предложено уравнение:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha\varphi_n, \quad (3)$$

где α – аспектное отношение, характеризующее уровень анизотропии агрегатов (тактоидов) 2D-нанонаполнителя.

Величина α для графена определяется следующим образом [11]:

$$\alpha = \frac{L_{pl}}{t_{tact}}, \quad (4)$$

где L_{pl} – длина пластины графена, равная ~1000 нм [7], t_{tact} – толщина агрегата (тактоида) графена.

Толщина состоящей из трех слоев одной пластины графена t_{pl} , оценивается как равная ~1 нм [7] и тогда число пластин графена в одном тактоиде N_{pl} можно оценить так:

$$N_{pl} = \frac{t_{tact}}{t_{pl}}. \quad (5)$$

Для рассматриваемых нанокомпозитов полимер/графен величина N_{pl} согласно выполненным

оценкам варьируется в пределах 1.0–75.2, что хорошо согласуется с интервалом возможного изменения этого параметра для графена, который равен 1–100 [12]. Если предположить, что в тактоиде графена взаимодействие с матричным полимером реализуется только через две наружные поверхности, а внутренние поверхности графена в формировании свойств нанокомпозитов участия не принимают, то эффективная (реальная) удельная поверхность нанонаполнителя S_u^{ef} определяется следующим образом:

$$S_u^{ef} = \frac{S_u}{N_{pl}}, \quad (6)$$

где в качестве номинального значения S_u для отдельной пластины графена принята величина 1500 м²/г, которая существенно ниже максимального теоретического значения 2630 м²/г за счет наличия в реальных нанонаполнителях достаточного большого числа дефектов [12].

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (2) с заменой S_u на S_u^{ef} E_n^T и полученных экспериментально величин модуля упругости для 12 рассматриваемых нанокомпозитов полимер/графен. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет 2.5%. Это означает, что степень усиления нанокомпозитов полимер/графен наряду с содержанием нанонаполнителя и его номинальной удельной поверхностью в основном контролируется уровнем агрегации графена, который характеризуется числом его пластин в одном тактоиде N_{pl} .

Общим эффектом для полимерных нанокомпозитов является усиление агрегации нанонаполнителя по мере роста его содержания [6, 8]. Поэтому следует ожидать повышения N_{pl} по мере увеличения φ_n . На рис. 2 приведена зависимость N_{pl} от $\varphi_n^{1/3}$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых нанокомпозитов полимер/графен. Как и ожидалось, наблюдается рост N_{pl} (усиление агрегации пластин графена) по мере роста φ_n , хотя и с довольно большим разбросом, что аналитически можно выразить следующим уравнением:

$$N_{pl} = 220(\varphi_n^{1/3} - 0.112). \quad (7)$$

Рассмотрим физический смысл констант в уравнении (7). Постоянный коэффициент 220 определяет максимальное предельное значение N_{pl} (N_{pl}^{max}), равное ~195, при условии $\varphi_n \rightarrow 1.0$. Следует ожидать, что константа 0.112 каким-то образом связана с порогом перколяции пластин графена φ_c , который наиболее просто можно оценить согласно уравнению [13]:

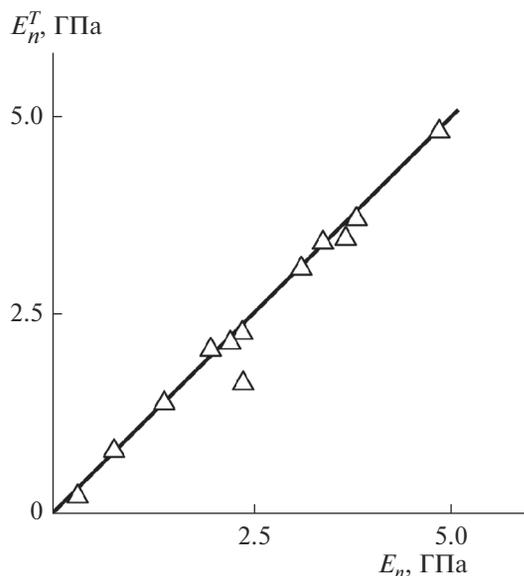


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2) и (6) E_n^T и полученных экспериментально E_n величин модуля упругости для нанокompозитов полимер/графен. Прямая линия показывает соотношение 1 : 1.

$$\varphi_c = 0.6 \left(\frac{t_{pl}}{L_{pl}} \right). \quad (8)$$

При оценке $t_{pl} = 1$ нм и $L_{pl} = 500$ нм величина φ_c согласно уравнению (8) равна 0.0012, что дает значение $\varphi_c^{1/3} \approx 0.106$, очень близкое к величине константы 0.112 в скобках уравнения (7). Это означает, что при $\varphi_n = \varphi_c$ достигается минимальная типичная для эсфолированных 2D-нанонаполнителей величина $N_{pl} = 1$ и тогда уравнение (7) окончательно можно записать следующим образом:

$$N_{pl} = 1 + N_{pl}^{max} (\varphi_n^{1/3} - \varphi_c^{1/3}). \quad (9)$$

Уравнения (2) и (7) позволяют прогнозировать модуль упругости E_n нанокompозитов полимер/графен на основе всего одного параметра, а именно, объемного содержания графена φ_n при условии фиксации еще одного показателя – номинальной удельной поверхности графена $S_u = 1500$ м²/г. На рис. 3 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2) и (7) E_n^T и полученных экспериментально E_n величин модуля упругости для 12 рассматриваемых нанокompозитов полимер/графен. Как показало это сравнение, наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~9.5%), вполне достаточное для предварительной оценки свойств указанных нанокompозитов.

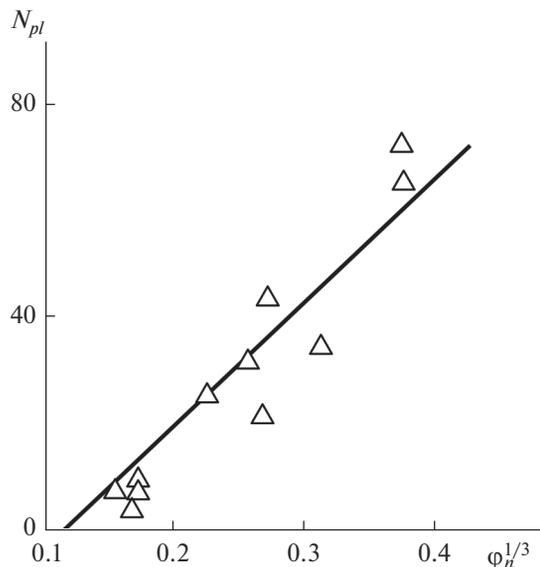


Рис. 2. Зависимость количества пластин графена в одном тактоиде N_{pl} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов полимер/графен.

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали сильную агрегацию пластин графена в полимерной матрице нанокompозитов, которая выражается в формировании пачек (тактоидов). Этот процесс устраняет влияние

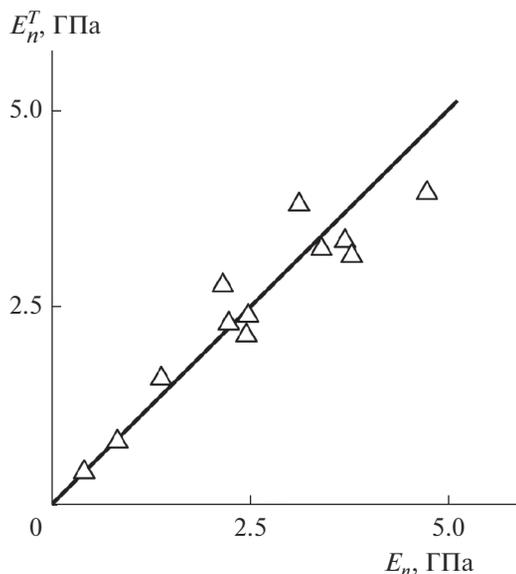


Рис. 3. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2) и (7) E_n^T и полученных экспериментально E_n величин модуля упругости для нанокompозитов полимер/графен. Прямая линия показывает соотношение 1 : 1.

поверхности пластин графена, находящихся внутри тактоида, на формирование свойств нанокомпозитов. Такое влияние оказывает только поверхность пластин графена, контактирующая с полимерной матрицей. Процесс агрегации нанонаполнителя приводит к существенному снижению модуля упругости нанокомпозитов. Этот процесс реализуется только выше порога перколяции этого сильно анизотропного нанонаполнителя. Предложена простая методика прогнозирования модуля упругости нанокомпозитов полимер/графен, имеющая точность порядка 10%.

Список условных обозначений

$k(\rho)$	– параметр агрегации
S_u	– удельная поверхность
E_n	– модуль упругости нанокомпозита
E_m	– модуль упругости матричного полимера
φ_n	– объемное содержание нанонаполнителя
α	– аспектное отношение
L_{pl}	– длина пластины графена
t_{tact}	– толщина тактоида графена
N_{pl}	– число пластин графена в одном тактоиде
t_{pl}	– толщина отдельной пластины графена
S_u^{ef}	– эффективная удельная поверхность
φ_c	– порог перколяции
N_{pl}^{max}	– максимально возможное число пластин графена в одном тактоиде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреевский П.А. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.
2. Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P. et al. // Nano Letters. 2004. V. 4. № 2. P. 353–356.
3. Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 5. С. 49–51.
4. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 2. С. 96–99.
5. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 485–522.
6. Supova M., Martinkova G.S., Barabaszova K. // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1–25.
7. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6515–6530.
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009. 278 с.
9. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P. et al. // Polymer. 2006. V. 47. № 23. P. 8556–8561.
10. Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Структура и адгезионные явления в полимерных системах. М.: Изд-во “Перо”, 2016. 254 с.
11. Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
12. Jang B.Z., Zhamu A. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 23. P. 5092–5101.
13. Foygel M., Morris R.D., Anez D. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 10. art. no. 104201.