УДК 541.64: 539.2

ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

[1]Долбин И.И., [2]Кумышева Ю.А., [2]Казанчева Л.А., [3]Долбин И.В.*, [1]Давыдова В.В.

[1]Российский государственный университет туризма и сервиса
[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
[3]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

**i_dolbin@mail.ru*

***Аннотация**. Рассмотрена структурная модель, позволяющая получить зависимость относительного содержания межфазных областей в нанокомпозитах полимер/графен от фундаментальной характеристики их структуры – степени дисперсности нанонаполнителя. Указанная характеристика является функцией двух факторов (параметров порядка) – структуры агрегатов (тактоидов) нанонаполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью, и объемного содержания нанонаполнителя, что согласуется с постулатами неравновесной термодинамики твердых тел. Применение методов теории необратимой агрегации позволяет предсказание свойств, рассматриваемых нанокомпозитов, которые являются истинными наноматериалами, усиливаемыми в основном межфазными областями.*

Ключевые слова: нанокомпозит, графен, межфазные области, дисперсность, тактоид, необратимая агрегация, неравновесная термодинамика

THE PROPORTIONALITY OF NANOFILLER AND INTERFACIAL REGIONS CONTENTS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

[1]Dolbin I.I., Kumysheva Yu.A., [2]Kazancheva L.A., [3]Dolbin I.V., [1]Davydova V.V.

[1]Russian State University of Tourism and Service
[2]Kabardino-Balkarian State Agrarian University
[3]Kabardino-Balkarian State University

***Abstract.** It has been considered the structural model allowing to obtain the dependence of relative volume content of interfacial regions in nanocomposites polymer/graphene on basic characteristics of their structure dispersity. The indicated characteristic is function of two factors – structure of nanofiller aggregates and volume fraction of nanofiller, that corresponds to requirements of nonequilibrium thermodynamics of solids. The application of methods of irreversible aggregation theory allows prediction of properties of the considered nanocomposites, which are true nanomaterials, reinforcing by interfacial regions on the whole.*

Keywords: nanocomposite, graphene, interfacial regions, dispersity, tactoid, irreversible aggregation, nonequilibrium thermodynamics

Введение

Межфазными областями называются участки полимерной матрицы нанокомпозита, которые прилегают к поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и в силу взаимодействий с указанной поверхностью приобретают структуру, отличающуюся от структуры объемной полимерной матрицы [1]. Наличие взаимодействий поверхность нанонаполнителя-полимерная матрица приводит, как правило, к существенному повышению модуля упругости межфазных областей по сравнению с соответствующим показателем для объемной полимерной матрицы и поэтому межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры полимерных нанокомпозитов, как и собственно нанонаполнитель, что оказывает определяющее влияние на свойства этих наноматериалов [2]. Авторы [3] выделили три основных класса полимерных композитов – микрокомпозиты, которые армируются преимущественно наполнителем, промежуточные нанокомпозиты, которые усиливаются одновременно и нанонаполнителем, и межфазными областями, и истинные нанокомпозиты, базовым армирующим элементом которых служат межфазные области. Это означает, что в случае нанокомпозитов качество нанонаполнителя определяется его способностью генерировать межфазные области [1–4].

Пропорциональность между содержанием нанонаполнителя и межфазных областей постулировалась неоднократно. Так, авторы [1] в случае полимерных композитов показали, что при их оптимальной структуре постоянный множитель для указанных структурных компонент равен 0,48. Для нанокомпозитов эта пропорциональность сохраняется, но абсолютная величина этого множителя может быть существенно выше [2]. Целью настоящей работы является определение универсального постоянного множителя между содержанием нанонаполнителя и межфазных областей, а также выяснение его физического смысла.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полученный от фирмы Dow Chemical Co. (США), который имел плотность 870 кг/м^3, показатель текучести расплава 5 г/10 мин при температуре 463 К, средневесовую ($\overline{M}_w$) и среднечисловую ($\overline{M}_n$) молекулярную массу 201 и 67 кг/моль, соответственно. Термически восстановленный графен (ТВГ) применялся в качестве нанонаполнителя. Он был синтезирован окислением графита с последующим быстрым пиролизом в печи, нагретой до ~ 1300 К. Как агент функционализации использован ЛПЭНП, привитый малеиновым ангидридом (МА) – ЛПЭНП-МА [5].

Нанокомпозиты ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ получены смешиванием компонентов в расплаве с использованием вертикального двухшнекового экструдера Microcompounder, DACA Instruments при температуре 453 К и скорости вращения шнека 200 об/мин в течение 8 мин в атмосфере азота. Экструдаты с содержанием ТВГ 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 масс. % прессовались в пленки толщиной ~ 0,1 мм при давлении 0,25 МПа и температуре 453 К с целью последующего изготовления образцов для испытаний. Кроме того, образцы нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ были получены смешиванием компонент в растворе 1,2-дихлорэтана с последующим получением пленочных образцов и поливом растворов нанокомпозитов на нагретую до 353 К стеклянную подложку. Затем пленки сушились в вакуумной печи при комнатной температуре в течение 72 час. Содержание ТВГ в этом случае составляло 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 масс. % [5].

Измерения модуля упругости рассматриваемых нанокомпозитов выполнены методом динамического механического анализа (ДМА) на образцах в форме полосок шириной 3-4 мм на приборе Rheometrics Solid Analyzer (RSA II TA Instruments, США) при скорости деформации 5×10^{-4} с$^{-1}$ [5].

Результаты и обсуждение

Авторы [6] получили следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(\frac{\varphi_н}{\chi}\right)^{1,7}, \qquad (1)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и полимерной матрицы, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя, χ – степень агрегации нанонаполнителя. В настоящей работе величины $\varphi_н$ приняты согласно данным авторов [6].

Структурный смысл степени агрегации нанонаполнителя χ можно выразить следующим образом [7]:

$$\chi = \frac{\varphi_н}{\varphi_н + \varphi_{мф}}, \qquad (2)$$

где $\varphi_{мф}$ – относительное объемное содержание межфазных областей.

Из уравнения (2) следует, что повышение содержания межфазных областей снижает степень агрегации наполнителя, что особенно важно в случае нанокомпозитов [2], а при отсутствии указанных областей, т.е. при условии $\varphi_{мф}$=0 величина χ достигает своего максимального значения χ=1,0, что типично для полимерных микрокомпозитов (т.е., композитов с размерами наполнителя микронного масштаба) и тогда уравнение (1) модифицируется к виду, полученному авторами [1]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11(\varphi_н)^{1,7}. \qquad (3)$$

Процесс агрегации нанонаполнителя и обратный ему по физическому смыслу процесс его диспергирования играют определяющую роль в формировании свойств полимерных нанокомпозитов [8]. На основании сказанного выше, степень дисперсии нанонаполнителя η_d можно определить следующим образом [9]:

$$\eta_d = \chi^{-1}, \qquad (4)$$

что в сочетании с формулой (2) позволяет получить уравнение

$$\eta_d = \frac{\varphi_н + \varphi_{мф}}{\varphi_н}, \qquad (5)$$

из которого следует соотношение

$$\varphi_{мф} = (\eta_d - 1)\varphi_н. \qquad (6)$$

Соотношение (6) демонстрирует, что универсальный постоянный множитель между содержанием компонент нанокомпозита $\varphi_{мф}$ и $\varphi_н$ определяется только дисперсностью нанонаполнителя, что является фундаментальным выводом.

Величина степени дисперсности частиц (агрегатов частиц) наполнителя определяется следующим образом [9]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\varphi_н^{1/2}}, \qquad (7)$$

где D_f – фрактальная размерность агрегатов частиц нанонаполнителя.

Уравнение (7) показывает, что степень дисперсности нанонаполнителя является функцией двух его характеристик, а именно, структуры и содержания. Повышение степени дисперсности η_d по мере роста D_f вытекает из фундаментального фрактального соотношения [2]

$$R_g \sim N_ч^{1/D_f}. \qquad (8)$$

Повышение D_f в интервале 1,5–3,0 при $N_ч$=const=100 приводит к снижению R_g примерно в пять раз, что означает повышение степени дисперсности фрактального объекта (агрегата частиц нанонаполнителя). Снижение η_d по мере роста $\varphi_н$ обусловлено процессом агрегации частиц нанонаполнителя, уровень которой пропорционален $\varphi_н^{1/2}$ [2, 9].

Как известно [10], агрегаты частиц нанонаполнителя, в том числе и 2D-нанонаполнителя, к которым относится и графен, в полимерной матрице нанокомпозита представляют собой фрактальные объекты, чья размерность D_f согласно моделям необратимой агрегации определяется условиями их формирования. Это обстоятельство позволяет достаточно точное предсказание величины D_f для разных способов получения нанокомпозитов. Так, рассматриваемые нанокомпозиты имеют эластомерную матрицу ($E_м$≈7 МПа [5]), что позволяет определить для смешивания в расплаве D_f =1,70 [11]. В случае функционализации нанонаполнителя происходит изменение механизма формирования кластеров (агрегатов) исходных частиц нанонаполнителя от диффузионно-ограниченного (DLA) к химически лимитированному (CLA), что для механизма CLA определяет размерность агрегатов (тактоидов) графена D_f =2,11 [12]. И наконец, для смешивания компонент нанокомпозита в растворе пластины графена вследствие низкой вязкости раствора имеют максимальную свободу своей диффузии (особенно при принудительном механическом перемешивании) и это означает, что агрегаты графена формируются в евклидовом пространстве с размерностью d=3. В этом случае размерность D_f определяется согласно следующему уравнению [13]

$$D_f\left(d\right)=\frac{8+5d^2}{6+5d}, \qquad (9)$$

что для смешивания в растворе дает D_f =2,52.

Определить величину $\varphi_{мф}$ можно с помощью перколяционного соотношения [2]

$$\frac{E_н}{E_м}=1+11\left(\varphi_н+\varphi_{мф}\right)^{1,7}. \qquad (10)$$

На *рисунке 1* приведено сравнение объемного содержания межфазных областей $\varphi_{мф}$, рассчитанных согласно уравнениям (6) и (10) ($\varphi_{мф}^{дисп}$ и $\varphi_{мф}^{перк}$, соответственно) для трех серий нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных разными способами. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие величин $\varphi_{мф}$, полученных с использованием разных концепций (их среднее расхождение составляет менее 6 %), указывающее на корректность предложенной модели и правильную оценку размерности D_f.

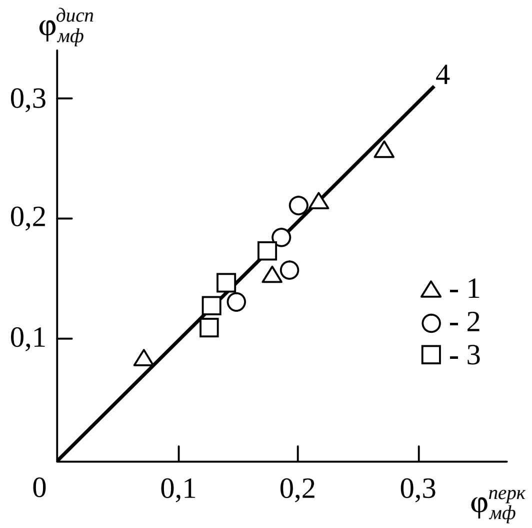

Рисунок 1 – Сравнение относительной объемной доли межфазных областей $\varphi_{мф}^{дисп}$ и $\varphi_{мф}^{перк}$, рассчитанных согласно уравнениям (6) и (10), соответственно, для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных из раствора (1), с помощью функционализации (2) и из расплава (3). Прямая 4 показывает соотношение 1:1

Из *рисунка 1* можно сделать вывод, что величина $\varphi_{мф}$ варьируется в пределах 0,083-0,260 при изменении содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ в интервале 0,002-0,012 [5], т.е. $\varphi_{мф}$ превышает $\varphi_н$ примерно в 22–40 раз. Это означает, что рассматриваемые наноматериалы относятся к классу истинных нанокомпозитов, в которых основным армирующим элементом структуры являются межфазные области [3] и тогда уравнение (10) в первом приближении преобразуется так:

$$\frac{E_н}{E_м}=1+11\left(\varphi_{мф}\right)^{1,7}. \qquad (11)$$

На *рисунке 2* приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно соотношению (11) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, во всех трех случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 3,5 %), подтверждающее как корректность предложенной модели, так и правильность выбора класса для рассматриваемых нанокомпозитов.

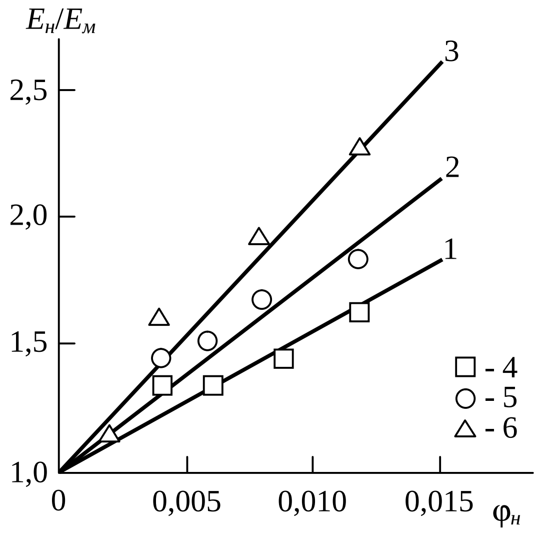

Рисунок 2 – Сравнительный анализ рассчитанных теоретически согласно уравнению (11) (1-3) и определенных экспериментально (4-6) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных из расплава (1, 4) с помощью функционализации (2, 5) и из раствора (3, 6)

Выводы

В настоящей работе получено простое соотношение, показывающее, что коэффициентом пропорциональности для относительного объемного содержания межфазных областей и нанонаполнителя служит фундаментальная характеристика – степень дисперсности нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. Указанная характеристика является функцией двух факторов (параметров порядка) – структуры и содержания нанонаполнителя, что согласуется с постулатами неравновесной термодинамики, согласно которым любое свойство термодинамически неравновесных твердых тел, к которым относятся и полимерные нанокомпозиты, требует для своего корректного описания минимум двух параметров порядка. Показано, что рассматриваемые нанокомпозиты ЛПЭНП/ТВГ являются истинными нанокомпозитами, которые усиливаются преимущественно межфазными областями. Предложенный подход дает возможность прогнозирования свойств полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.

2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

3. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.

4. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В., Долбин И.И., Давыдова В.В. Влияние аффиности структуры композитов на основе полиамида-6 на их прочность // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2024. Т. 14, № 4. С. 72–77.

5. Kim H., Kobayashi S., AbdulRahim 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 7. P. 1837–1846.

6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

7. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, N 3. P. 487–506.

8. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effecrt of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.

9. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // Наноиндустрия. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.

10. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

11. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние жесткости стеклообразной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 4. С. 478–482.

12. Brown W.D., Ball R.C. Computer simulation of chemically limited aggregation // J. Phys. A: Math. Gen. 1985. V. 18, N 9. P. L517–L521.

13. 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.