

14,07

Механизмы роста и структура кластеров 2D-нанонаполнителя в полимерных средах

© Г.В. Козлов, И.В. Долбин[†]

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

[†] E-mail: i_dolbin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2018 г.)

Оценки в рамках фрактального анализа продемонстрировали, что пластины 2D-нанонаполнителя в полимерных средах формируют кластеры (тактоиды), которые являются фрактальными объектами. Этот вывод подтвержден с использованием модели необратимой агрегации. Основным фактором, определяющим размерность указанных кластеров, является размерность случайного блуждания исходных наночастиц. Структура тактоидов 2D-нанонаполнителя однозначно определяет модуль упругости нанокомпозита при фиксированном содержании нанонаполнителя.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46910.134

1. Введение

Как известно [1], изначально полимерные нанокомпозиты, в том числе и производимые в промышленном масштабе, были получены с использованием 2D-нанонаполнителей, а именно, органоглин разных видов. В последнее десятилетие появился ряд новых 2D-нанонаполнителей (графен [2], оксид графена [3], нитрид бора [4] и т.п.), которые обнаружили высокую эффективность в изменении свойств полимерных наноматериалов. Так, введение больших количеств эсфолированного графена (порядка 0.4–0.6) позволило увеличить модуль упругости исходного полиуретана примерно в 150 раз [5]. Объяснение этого очень сильного эффекта было дано авторами [6] в рамках перколяционных моделей „муравья“ и „термита“ при условии трактовки нанокомпозитов полиуретан/графен как случайных двухкомпонентных материалов [7].

В настоящее время хорошо известно [8], что основным эффектом при наполнении полимеров наночастицами является сильная агрегация последних, которая существенно влияет на свойства конечных наноматериалов. Для 2D-нанонаполнителей агрегация выражена формированием их пачек (тактоидов), состоящих из конечного числа исходных коллинеарных пластин [9]. Авторы [10] с помощью современных экспериментальных методик продемонстрировали, что тактоид органоглины представляет собой фрактальный объект. В работе [11] было сделано предположение, что структура нанонаполнителя, формируемая в полимерной матрице, определяет свойства нанокомпозитов. Однако никаких количественных моделей или оценок для подтверждения корректности этого предположения авторы [11] не представили. Поэтому целью настоящей работы является количественное описание механизма формирования кластеров (тактоидов) 2D-нанонаполнителей в полимерных средах и характеристика их конечной структуры в рамках фрактального анализа и моделей необратимой агрегации, а также

влияния указанной структуры на свойства полученных наноматериалов с применением перколяционной модели усиления на примере нанокомпозитов поливинилового спирта/графен [12].

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных, полученных для нанокомпозитов поливинилового спирта/оксид графена в работе [12]. Пластины оксида графена (ОГ) получены из порошка природного графита по методу Хаммера [12]. Сначала порошок графита очищался диализом для удаления остаточных металлических примесей, затем фильтровался и сушился под вакуумом при температуре 333 К в течение 24 часов. Полученный порошкообразный ОГ обрабатывался в деионизированной воде ультразвуком для образования гомогенной дисперсии [12].

В качестве матричного полимера использован поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 g/mol марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы Beijing Chem. (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1–5 mass.% получены вакуумной фильтрацией дисперсий ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0.2 μm производства фирмы Nuclearpore (Великобритания) и подвергались сушке при указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ дополнительно сушились при 333 К в течение часа [12].

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 μm с шириной 2–3 mm и длиной 20–25 mm. Испытания выполнены при температуре 293 К, скорости ползуна 1 mm/min и предварительной нагрузке 1 N [12].

Авторы [13] предложили следующее уравнение для расчета фрактальной размерности D объекта, полученного в результате взаимодействия двух фрактальных объектов с размерностями D_1 и D_2 соответственно

$$D = \frac{d(2D_1 - D_2)}{d + 2(D_1 - D_2)}, \quad (1)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Применительно к рассматриваемым наноматериалам размерность D является соответствующей размерностью макромолекулярного клубка полимерной матрицы нанокompозита, D_1 — размерностью такого же клубка матричного полимера и D_2 — размерностью частицы (агрегата частиц) нанонаполнителя.

Величины D и D_1 можно определить согласно следующему уравнению для случая линейных полимеров [1]

$$D(D_1) = \frac{d_f(d_{f1})}{1.5}, \quad (2)$$

где d_f и d_{f1} — размерности структуры нанокompозита и матричного полимера, соответственно, которые определяются согласно следующей формуле [8]:

$$d_f(d_{f1}) = (d - 1)(1 + \nu(\nu_1)), \quad (3)$$

где ν и ν_1 — коэффициент Пуассона для нанокompозита и матричного полимера, соответственно, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [14]

$$\frac{\sigma_y}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (4)$$

где σ_y и E — предел текучести и модуль упругости полимерного материала, соответственно.

Расчет размерности агрегатов (тактоидов) пластин оксида графена D_2 дал интервал 1.75–2.13 для диапазона массового содержания нанонаполнителя 1–5 mass.% (рис. 1).

В работе [15] был предложен еще один метод оценки фрактальной размерности D_2 агрегата частиц нанонаполнителя, использующий следующее уравнение:

$$L_{pl} = 15\varphi^{-1/(d-D_2)}, \quad (5)$$

где L_{pl} — длина пластины 2D-нанонаполнителя, равная в настоящем случае 800 nm [12], φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, определяемое следующим образом [9]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (6)$$

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность, равная для ОГ 1600 kg/m³ [12].

В таблице приведено сравнение размерностей D_2 , рассчитанных согласно уравнениям (1) и (5), которое

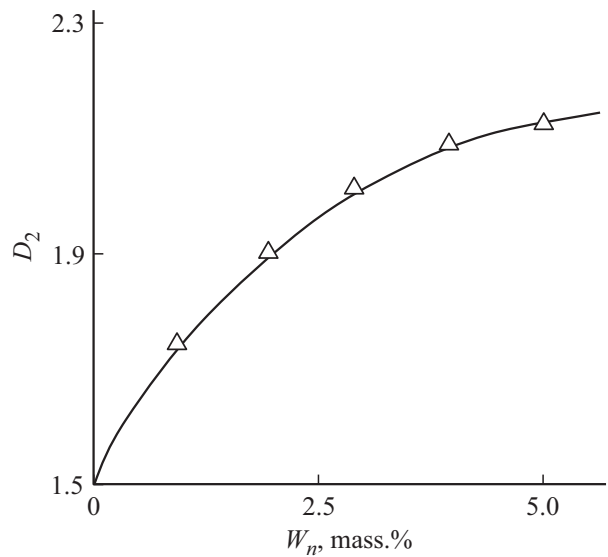


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности D_2 кластеров (тактоидов) оксида графена от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПВС/ОГ.

показало хорошее соответствие обоих наборов данных. Указанное соответствие и сравнение уравнений (1) и (5) позволяют сделать три важных вывода. Во-первых, кластеры (тактоиды) оксида графена формируются механизмом роста на множественных местах зарождения [16], что соответствует самой общей картине образования структуры нанокompозита [8]. Это означает, что любая отдельная пластина оксида графена может стать зародышем для последующего роста тактоида. Во-вторых, из уравнения (5) при условии $L_{pl} = \text{const}$ и $d = 3 = \text{const}$ следует, что единственным фактором, контролирующим изменение размерности тактоидов ОГ, является вариация содержания 2D-нанонаполнителя φ_n . И, в третьих, из данных таблицы следует, что повышение φ_n приводит к изменению механизма роста кластеров (тактоидов) ОГ от диффузионно-ограниченного ($D_2 \approx 1.7$) до химически-лимитированного ($D_2 \approx 2.1$) [17].

Рассмотрим физические основы повышения размерности тактоидов ОГ D_2 по мере роста его содержания φ_n . Очевидно, что увеличение φ_n или числа частиц 2D-нанонаполнителя приводит к снижению времени ожидания контакта между частицами и повышению

Сравнение рассчитанных разными методами размерностей кластеров (тактоидов) оксида графена D_2

Объемное содержание оксида графена, φ_n	D_2 , уравнение (1)	D_2 , уравнение (5)
0.00625	1.75	1.72
0.0125	1.91	1.90
0.0188	2.02	2.0
0.0250	2.10	2.07
0.0313	2.13	2.13

степени связности структуры, которую можно охарактеризовать эффективной спектральной размерностью d'_s , определяемой согласно уравнению [18]:

$$d'_s = \frac{2(3D_2 - d)}{d + 2}, \quad (7)$$

что позволяет выполнить оценку размерности блуждания частиц нанонаполнителя d_w следующим простым способом [18]:

$$d_w = \frac{2d}{d_s}. \quad (8)$$

На рис. 2 приведена зависимость $d_w(\varphi_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов ПВС/ОГ, которая показала резкое снижение d_w или спрямление траекторий блуждания наночастиц ОГ по мере роста их содержания φ_n . Обращает на себя внимание изменение градиента зависимости $d_w(\varphi_n)$ при $\varphi_n \approx 0.014$, что может быть обусловлено двумя структурными факторами. Во-первых, порог перколяции φ_c анизотропных частиц наиболее просто определяется согласно уравнению [19]

$$\varphi_c = 0.6 \left(\frac{t_{pl}}{L_{pl}} \right), \quad (9)$$

где t_{pl} — толщина тактоида ОГ.

Авторы [12] определили величину L_{pl}/t_{pl} как равную 60.8, что согласно уравнению (9) дает $\varphi_c \approx 0.01$. Из графика рис. 2 следует, что величина φ_c хорошо согласуется со значением φ_n , соответствующим точке изменения градиента зависимости $d_w(\varphi_n)$. Во-вторых, как отмечалось выше, при $\varphi_n \approx 0.015$ реализуется изменение механизма формирования кластеров (тактоидов) пластин ОГ от диффузионно-ограниченного к химически-лимитированному. Сравнение этих двух наблюдений демонстрирует,

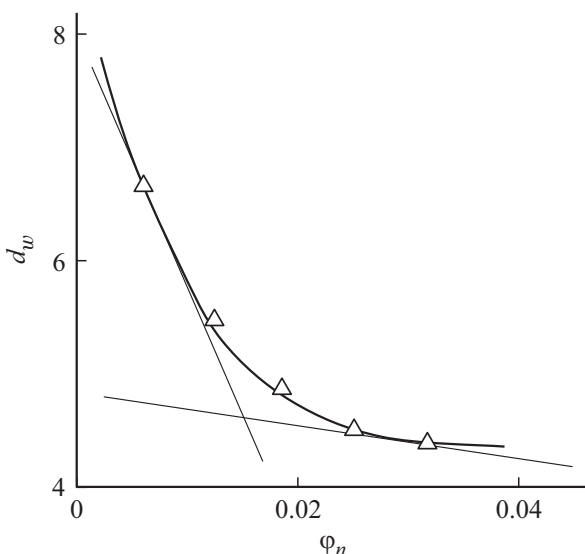


Рис. 2. Зависимость размерности блуждания наночастиц ОГ d_w от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ. Тонкие линии показывают касательные к разным участкам зависимости $d_w(\varphi_n)$.

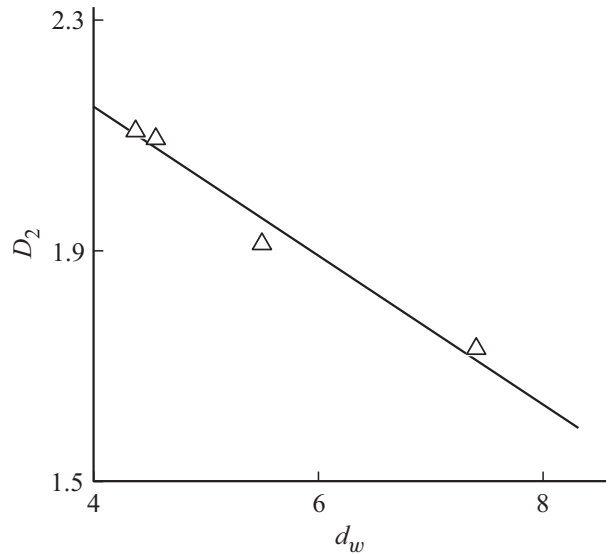


Рис. 3. Зависимость фрактальной размерности кластеров (тактоидов) оксида графена D_2 от размерности блуждания частиц 2D-нанонаполнителя d_w для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

что при $\varphi_n < \varphi_c$ реализуется первый из указанных механизмов, а при $\varphi_n \geq \varphi_c$ — второй, т.е. реализация того или иного механизма формирования тактоидов также определяется структурными факторами.

Как известно [13], величина размерности D_2 кластера ОГ является функцией размерности блуждания d_w пластин ОГ, его составляющих — чем меньше d_w , тем больше D_2 . На рис. 3 приведена зависимость $D_2(d_w)$, которая показала ожидаемый рост D_2 по мере снижения d_w (обусловленного увеличением φ_n , рис. 2), что аналитически можно выразить следующим образом:

$$D_2 = 2.63 - 0.13d_w. \quad (10)$$

При минимальной величине $d_w = 1.0$ (прямолинейные или баллистические траектории блуждания наночастиц ОГ) значение D_2 достигает своей максимальной величины ~ 2.50 , то есть размерности кластера Виттена–Сандера [13]. При больших значениях $d_w > 10$ агрегация пластин ОГ за реальное время переработки материалов не реализуется вообще в силу очень большого времени ожидания контакта указанных пластин [20,21].

И в заключение рассмотрим трактовку влияния структуры агрегатов нанонаполнителя, характеризуемой их размерностью D_2 , на свойства нанокомпозитов ПВС/ОГ на примере их модуля упругости E_n , выполненную в рамках перколяционной модели усиления [22]. Основным уравнением этой модели является следующее соотношение [22]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a,$$

где E_m — модуль упругости матричного полимера (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления на-

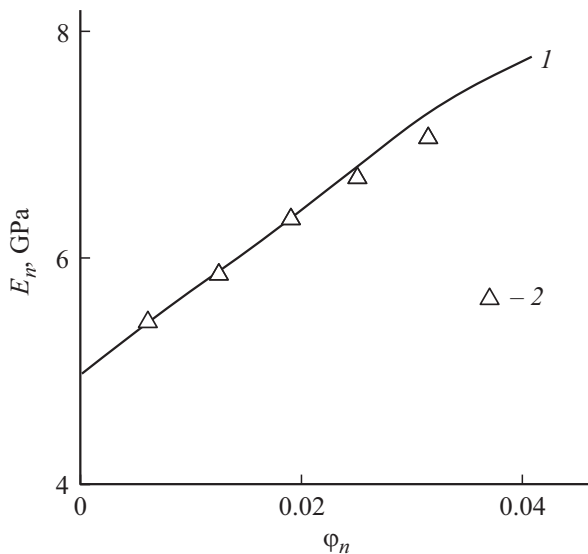


Рис. 4. Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (11) и (12) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

нокомпозита), a — перколяционный индекс, связанный с размерностью D_2 следующим простым уравнением [23]:

$$a = t - 0.25D_2^2, \quad (12)$$

где t — стандартный критический перколяционный индекс, равный 1.6 [24].

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанной согласно перколяционной модели усиления (уравнения (11) и (12)) и полученной экспериментально зависимостей $E_n(\varphi_n)$ при $E_m = 2.1$ GPa [12] для нанокомпозитов ПВС/ОГ, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 12\%$). Отметим, что экспериментальная погрешность определения E_n для указанных нанокомпозитов равна $\pm 7.3\%$ [12], т.е. она примерно такая же, как и средняя погрешность теоретической оценки величины E_n .

3. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что кластеры (тактоиды) 2D-нанонаполнителя в полимерных средах являются фрактальными объектами. Эти кластеры формируются механизмом роста одновременно на множественных местах зародышеобразования, которыми может быть любая исходная наночастица оксида графена. Основным фактором, определяющим размерность кластеров, является содержание 2D-нанонаполнителя — его увеличение приводит к снижению размерности блуждания наночастиц оксида графена, повышению эффективной связности структуры и уменьшению времени ожидания контакта наночастиц. Снижение размерности блуждания контролирует

рост размерности кластеров (тактоидов) 2D-нанонаполнителя, чья структура определяет свойства конечных наноматериалов.

Список литературы

- [1] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken (2013). 318 p.
- [2] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. *Macromolecules* **43**, 6515 (2010).
- [3] S.H. Shim, K.T. Kim, J.U. Lee, W.H. Jo. *Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4184 (2012).
- [4] U. Khan, P. May, A. O'Neill, A.P. Bell, E. Boussac, A. Martin, J. Semple, J.N. Coleman. *Nanoscale* **5**, 581 (2013).
- [5] U. Khan, P. May, A. O'Neill, J.N. Coleman. *Carbon* **48**, 4035 (2010).
- [6] Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Прикладная физика* **3**, 96 (2017).
- [7] Х. Стенли. В кн.: *Фракталы в физике* / Под ред. Л. Пьетро-норо, Э. Тозатти. Мир, М. (1988). С. 463.
- [8] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. *Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений*. Наука, М. (2009). 278 с.
- [9] N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, R.E. Cohen. *Polymer* **45**, 487 (2004).
- [10] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
- [11] D.W. Schaefer, J. Zhao, H. Dowty, M. Alexander, E.B. Orler. *Soft Mater.* **4**, 2071 (2008).
- [12] Y. Xu, W. Hong, H. Bai, Ch. Li, G. Shi. *Carbon* **47**, 3538 (2009).
- [13] H.G.E. Hentschel, J.M. Deutch. *Phys. Rev. A* **29**, 1609 (1984).
- [14] Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск (1994). 261 с.
- [15] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *Докл. АН* **462**, 41 (2015).
- [16] T.A. Witten, P. Meakin. *Phys. Rev. B* **28**, 5632 (1983).
- [17] W.D. Brown, R.C. Ball. *J. Phys. A* **17**, L517 (1985).
- [18] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, G.E. Zaikov. *The Fractal Physics of Polymer Synthesis*. Apple Academic Press, Toronto, New Jersey (2014). 359 p.
- [19] M. Foygel, R.D. Morris, D. Anez, S. French, V.L. Sobolev. *Phys. Rev. B* **71**, 104201 (2005).
- [20] R. Jan, P. May, A.P. Bell, A. Habib, U. Khan, J.N. Coleman. *Nanoscale* **6**, 4889 (2014).
- [21] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul. *Polymer* **42**, 9513 (2001).
- [22] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ФТТ* **57**, 961 (2015).
- [23] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ЖТФ* **86**, 99 (2016).
- [24] И.М. Соколов. *УФН* **151**, 221 (1986).

Редактор К.В. Емцев