

07,14

Усиление нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель: базовые постулаты

© 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 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 1 апреля 2019 г.

Принята к публикации 2 апреля 2019 г.

Показано, что практически любая существующая в настоящее время теоретическая модель позволяет корректно описание свойств полимерных нанокompозитов при условии использования реальных, а не номинальных характеристик их компонент. Эти реальные характеристики всегда связаны с формированием межфазных областей в указанных наноматериалах. Это означает, что эффективность нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах контролируется его способностью генерировать межфазные области.

Ключевые слова: нанокompозит, оксид графена, межфазные области, эффективность нанонаполнителя, степень усиления.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47975.437

1. Введение

В настоящее время существует общепринятое мнение, что 1D-нанонаполнители (углеродные нанотрубки и нановолокна) и 2D-нанонаполнители (например, графен) являются очень перспективными наполнителями для полимерных матриц в силу двух своих специфических особенностей: высокой степени анизотропии отдельных исходных наночастиц (их аспектное отношение α , то есть отношение длина/диаметр или длина/толщина может достигать 1500) и высокого модуля упругости порядка 1 ТПа [1,2]. Однако, на практике часто наблюдается довольно умеренное повышение модуля упругости полимерных композитов E_n , которые наполнены углеродными нанотрубками или графеном. Так, авторы [3] исследовали нанокompозиты полидиметилсилоксан/оксид графена (ПДМС/ОГ) и обнаружили повышение E_n на $\sim 70\%$ по сравнению с матричным полимером при массовом содержании ОГ $W_n = 3 \text{ mass.}\%$. Теоретические оценки величины E_n в рамках микромеханических моделей дают для нанокompозитов ПДМС/ОГ значения E_n на один-два порядка больше [3].

Для объяснения такого расхождения авторы [3] предположили, что персистентная длина пластин ОГ или их „участок жесткости“ существенно меньше геометрической длины указанных пластин (примерно в 25 раз) по аналогии с углеродными нанотрубками [1]. В качестве основания для такого объяснения они использовали наличие так называемых „складок“ на пластинах ОГ. Однако, такое объяснение не выглядит убедительным. На микрофотографиях, полученных электронной микроскопией, эти „складки“ смотрятся как небольшие выступы, не нарушающие линейности пластин ОГ, тогда как сильный изгиб и формирование кольцеобразных струк-

тур для углеродных нанотрубок хорошо известны [1]. Поэтому целью настоящей работы является структурный анализ нанокompозитов ПДМС/ОГ для определения базовых факторов, контролирующих повышение модуля упругости указанных нанокompозитов, и количественное описание этого эффекта в рамках различных теоретических моделей.

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных, полученных в работе [3], для нанокompозитов полидиметилсилоксан/оксид графена. В качестве матричного полимера использован полидиметилсилоксан (ПДМС) с молекулярной массой $1.5 \cdot 10^4 \text{ kg/mol}$, который сшивался тетраэтилортосиликатом (ТЭОС). Применялись ПДМС и ТЭОС производства фирмы Selest Inc. (США). Оксид графена (ОГ) был модифицирован 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) производства фирмы Aldrich Co. (США). Модификация ОГ АПТЭС выполнена реакцией между группами карбоксильной кислоты ОГ и аминогруппами АПТЭС в атмосфере азота при 353 К в течение 4h. После модификации ОГ последовательно промывался N,N-диметилформамидом и ацетоном и затем сушился в вакууме при температуре 323 К в течение 12 h [3].

Для получения нанокompозитов ПДМС/ОГ ОГ диспергировался в хлороформе и подвергался обработке ультразвуком в течение 1 h. Затем был приготовлен раствор в хлороформе ПДМС и необходимого количества ОГ (0.5, 1, 2 и 3 mass.%) с последующей сшивкой нанокompозитов сшивающим агентом ТЭОС в течение 0.5 h. Пленки для испытаний готовились поливом растворов нанокompозитов ПДМС/ОГ на подложку Teflon с после-

дующей сушкой при комнатной температуре в течение дня [3].

Испытания на растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (базовая длина 40 мм) с использованием прибора ESM-301 (MARK-10) при температуре 293 К и скорости ползуна 50 мм/мин [3].

Как показали авторы [3], модифицированный ОГ формирует в матрице ПДМС эффолиированные пластины толщиной $t_{pl} \approx 2$ нм, т.е. состоящие примерно из 6 слоев графена. Эти пластины с двух сторон покрыты межфазным слоем толщиной l_{if} каждый, как схематически показано на рис. 1. Поэтому армирующий элемент рассматриваемых нанокомпозитов представляет собой совокупность пластины собственно ОГ и двух межфазных слоев, в силу чего толщина такого армирующего элемента t_r дается следующим образом:

$$t_r = t_{pl} + 2l_{if}, \quad (1)$$

а аспектное отношение α следует определить как отношение

$$\alpha = \frac{L_{pl}}{t_r} = \frac{L_{pl}}{t_{pl} + 2l_{if}}, \quad (2)$$

где L_{pl} — длина пластины ОГ.

Величину l_{if} можно оценить согласно уравнению [4]:

$$l_{if} = t_{pl} \left[\left(\frac{\eta}{\varphi_n} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (3)$$

где η — плотность упаковки пластины нанонаполнителя, которую в силу ее эффолиированного состояния можно принять равной единице, φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, оцененное согласно хорошо известной формуле [4]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (4)$$

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность, (для ОГ $\rho_n = 2200 \text{ kg/m}^3$ [3]).

Как указали авторы [3], величина L_{pl} снижается по сравнению с ее номинальным значением 3000 нм вследствие распределения размеров пластин ОГ и их разрушения в процессе обработки ультразвуком. Поэтому в настоящей работе было принято $L_{pl} = 2000$ нм. Оцененные согласно уравнениям (2)–(4) величины α равны 36.4–67.6, что хорошо согласуется с усредненным экспериментальным значением $\alpha = 58$, полученным в работе [3] для рассматриваемых нанокомпозитов.

Далее рассмотрим физические основания включения межфазных областей в состав армирующего элемента (рис. 1). Как хорошо известно в настоящее время [4,5], межфазные области имеют модуль упругости E_{if} выше этого показателя для исходного матричного полимера и, следовательно, для объемной полимерной матрицы. Оценить величину E_{if} , а также реальное, а не номинальное, значение модуля упругости 2D-нанонаполнителя E_{nan} в

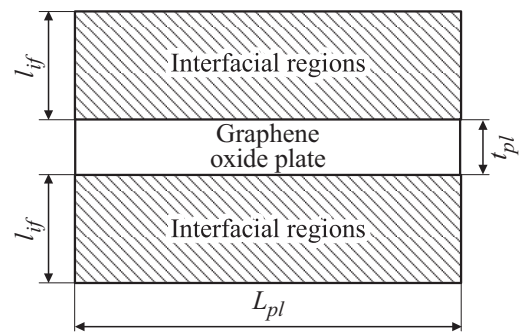


Рис. 1. Схематическое изображение армирующего элемента („сэндвича“) для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

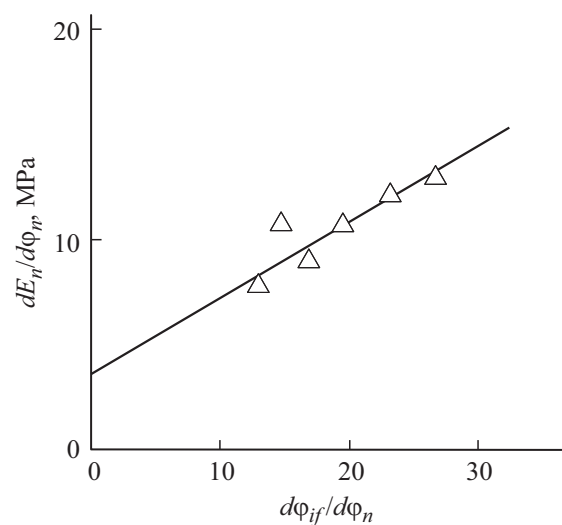


Рис. 2. Соотношение $dE_n/d\varphi_n(d\varphi_{if}/d\varphi_n)$, соответствующее уравнению (5), для нанокомпозитов ПДМС/ОГ.

полимерной матрице нанокомпозита можно с помощью следующего уравнения [5]:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} = (E_{if} - E_m) \frac{d\varphi_{if}}{d\varphi_n} + (\eta_0 E_{nan} - E_m), \quad (5)$$

где E_n и E_m — модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно ($E_m = 0.25$ МПа [3]), φ_{if} — относительное содержание межфазных областей, η_0 — константа, равная 0.38 [3].

Величина φ_{if} для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель с эффолиированной структурой определяется следующим образом [4]:

$$\varphi_{if} = \frac{2l_{if}\varphi_n}{t_{pl}}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведено соотношение $dE_n/d\varphi_n(d\varphi_{if}/d\varphi_n)$, соответствующее уравнению (5), которое позволяет получить следующие значения модуля упругости компонент нанокомпозитов ПДМС/ОГ: $E_{nan} = 10$ МПа, $E_{if} = 0.61$ МПа. Отметим, что величина E_{nan} на пять

порядков величины ниже номинального модуля ОГ, равного ~ 1 ТПа, а величина E_{if} примерно в 2.5 раза выше соответствующего параметра для матричного E_m и это обстоятельство позволяет рассматривать межфазные области как армирующий элемент полимерных нанокомпозитов.

Далее рассмотрим применение трех видов моделей (микромеханической, правила смесей и перколяционной) для теоретического описания модуля упругости нанокомпозитов ПДМС/ОГ. В работе [1] было предложено следующее простое уравнение, полученное в рамках микромеханических моделей, для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha\varphi_n, \quad (7)$$

где отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита.

На рис. 3 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнениям (2) и (7) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов ПДМС/ОГ. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента. При использовании номинальной величины аспектного отношения $\alpha = 1500$ значения E_n/E_m , как минимум, на порядок превышают экспериментальные величины степени усиления.

Еще одним теоретическим методом оценки модуля упругости E_n нанокомпозитов является правило смесей, включающее для указанных смесей три компонента: объемная полимерная матрица, межфазные области и собственно нанонаполнитель. В таком варианте величина E_n определяется следующим образом:

$$E_n = E_{nan}\varphi_n + E_{if}\varphi_{if} - E_m(1 - \varphi_n - \varphi_{if}). \quad (8)$$

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (8) и полученной экспериментально зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПДМС/ОГ, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента. При замене E_{nan} ($E_{nan} = 10$ МПа) на номинальную величину модуля упругости ОГ ~ 1 ТПа теоретическое значение E_n может на 3-4 порядка превысить экспериментальную величину E_n .

И, наконец, последним методом оценки E_n/E_m является перколяционная модель усиления [6], основное уравнение которой имеет вид:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi} \right)^{1.7}, \quad (9)$$

где χ — параметр, учитывающий уровень агрегации нанонаполнителя, который наиболее просто определяется согласно уравнению [4]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}$$

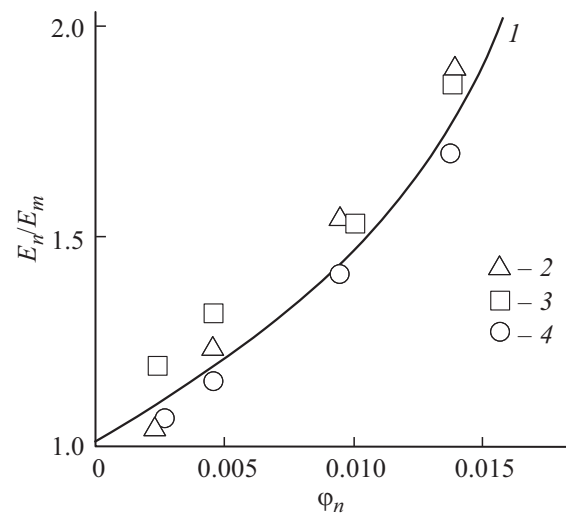


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанных согласно уравнениям (7) (2), (8) (3) и (9) (4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПДМС/ОГ.

Авторы [3] отметили, что по мере роста содержания нанонаполнителя наблюдается усиление его агрегации. Уравнение (10) подтверждает эту тенденцию количественно: в диапазоне $W_n = 0.5-3.0$ mass.% наблюдается увеличение χ от 0.036 до 0.067. На рис. 3 показано сравнение рассчитанной согласно уравнению (9) и полученной экспериментально зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которое вновь показало хорошее соответствие теории и эксперимента. Уравнение (10) предполагает, что максимально возможная агрегация нанонаполнителя при $\varphi_{if} = 0$ характеризуется величиной $\chi = 1$. Тогда уравнение (9) дает величину $E_n/E_m = 1.0074$ при $\varphi_n = 0.0136$, что значительно ниже полученного экспериментально значения $E_n/E_m = 1.70$. Обращает на себя внимание тот факт, что уравнения (7), (8) и (9), которые дают хорошее соответствие с экспериментальными данными, обязательно учитывают межфазные эффекты, то есть формирование межфазных областей.

3. Заключение

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что корректное описание свойств нанокомпозитов можно получить в рамках практически любой из существующих теоретических моделей. Однако, такое описание возможно только при использовании реальных, а не номинальных характеристик полимерных нанокомпозитов. Все реальные характеристики этих наноматериалов так или иначе связаны с формированием в них межфазных областей. Такой подход полностью согласуется с основным постулатом для этого класса материалов: наноматериалы характеризуются формированием большой поверхности раздела фаз, то есть по-

лимерной матрицы и нанонаполнителя. Это позволяет утверждать, что основным показателем эффективности нанонаполнителя является его способность генерировать межфазные области.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
- [2] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. *Macromolecules* **43**, 6515 (2010).
- [3] Y. Zhang, Y. Zhu, G. Lin, R.S. Ruoff, N. Hu, D.W. Schaefer, J.E. Mark. *Polymer* **54**, 3605 (2013).
- [4] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. *Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений*. Наука, М. (2009). 278 с.
- [5] J.N. Coleman, M. Cadec, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, M.S. Ferreira. *Polymer* **47**, 8556 (2006).
- [6] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ФТТ* **57**, 961 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская