

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ОКСИДА ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА

Г. В. Козлов<sup>1</sup>, И. В. Долбин<sup>1,\*</sup>, Л. Н. Никитин<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 27.02.2019 г.

Поступило 27.02.2019 г.

Предложена методика характеристики структуры тактоидов 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита, которая показала, что указанные тактоиды являются фрактальными объектами с размерностью 1,75–2,16. Эта вариация структурного состояния тактоидов обусловлена межфазными взаимодействиями. В рамках перколяционной теории усиления показано, что структура тактоидов является единственным фактором, определяющим степень усиления нанокompозитов. Эффективность нанонаполнителя характеризуется его способностью формировать межфазные области.

*Ключевые слова:* нанокompозит, 2D-нанонаполнитель, структура, фрактальный анализ, межфазные области, перколяция, степень усиления.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524864426-429>

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время предполагается, что свойства полимерных нанокompозитов определяются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице [1]. Структурные исследования 2D-нанонаполнителей современными экспериментальными методами (рассеянием рентгеновских лучей в ультрамалых углах, рассеянием нейтронов) в их различных состояниях (растворе, суспензии, полимерной матрице) показали [2], что пластины таких нанонаполнителей формируют кластеры (тактоиды), которые являются фрактальными объектами. Так, для тактоидов Na<sup>+</sup>-монтмориллонита в водном растворе фрактальная размерность оказалась равной 2,65 [2]. Исходя из этого, следует предположить, что процесс формирования структуры нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель нужно рассматривать как процесс взаимодействия двух фрактальных объектов — полимерной матрицы [3] и агрегатов (кластеров или тактоидов) 2D-нанонаполнителя. Поэтому в рамках этого предположения целью настоящей работы является определение структуры тактоидов 2D-нанонаполнителя, характеризующей ее фрактальной размерностью, и оценка

ее влияния на свойства нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель, в частности, на степень усиления на примере нанокompозитов поливиниловый спирт/оксид графена [4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пластины оксида графена (ОГ) получены из порошка природного графита по методу Хаммера. 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 нанокompозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1–5 масс.% получены вакуумной фильтрацией дисперсий ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0,2 мкм [4]. Механические испытания выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы “Changchun Xinke Co” (Китай) [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [5] предложили следующее уравнение для расчёта фрактальной размерности  $D$  объекта, полученного в результате взаимодействия двух фрактальных объектов с размерностями  $D_1$  и  $D_2$  соответственно:

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

\*E-mail: i-dolbin@mail.ru

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

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

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

Величины  $D$  и  $D_1$  можно определить согласно уравнению для случая линейных полимеров [6]

$$D(D_f) = \frac{d_f(d_{f_1})}{1,5}, \quad (2)$$

где  $d_f$  и  $d_{f_1}$  — размерности структуры наноккомпозита и матричного полимера, соответственно, которые определяются согласно методике [6].

Расчёт размерности  $D_2$  агрегата частиц оксида графена дал интервал 1,75–2,12 для диапазона массового содержания нанонаполнителя 1–5 мас. %.

Рассмотрим вопрос, какие факторы определяют указанную вариацию  $D_2$ . Авторы [3] предложили уравнение для наноккомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель:

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

где  $E_m$  — модуль упругости матричного полимера (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления наноккомпозита),  $\alpha$  — аспектное отношение (отношение длина/толщина) пластины 2D-нанонаполнителя ( $\alpha = 61$ ),  $\varphi_n$  — его объёмное содержание. Постоянная величина  $\alpha$  означает отсутствие агрегации пластин ОГ по мере роста  $\varphi_n$ . Тем не менее, авторы [5] приписали снижение деформации до разрушения (пластичности) при  $\varphi_n \geq 0,025$  в случае наноккомпозитов ПВС/ОГ именно агрегации нанонаполнителя. Поэтому следует ожидать, что такие явления как агрегация и межфазные эффекты, которые по существу определяют свойства полимерных наноккомпозитов, можно описать в рамках модели “эффективной частицы”, предложенной в работе [6], для другого 2D-нанонаполнителя — органоглины. Эта модель предполагает, что кластер (так-

тоид) интеркалированной органоглины состоит из  $N_{пл}$  пластин 2D-нанонаполнителя, соединённых между собой межфазными областями. Тогда относительная доля собственно 2D-нанонаполнителя в таком кластере  $\chi$  будет [6]

$$\chi = \frac{N_{пл}d_{пл}}{(N_{пл} - 1)d_{001} + d_{пл}}, \quad (4)$$

где  $d_{пл}$  — толщина отдельной пластины, равная 1 нм [4],  $d_{001}$  — расстояние между пластинами 2D-нанонаполнителя или межслоевой интервал.

Как известно [6], процесс агрегации органоглины характеризуется повышением  $N_{пл}$  и снижением  $d_{001}$ . Поэтому параметр  $\chi$  может служить комплексным показателем процесса агрегации — его увеличение означает усиление указанного процесса. Наиболее просто величину  $\chi$  можно оценить следующим образом [6]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{мф}}, \quad (5)$$

где  $\varphi_{мф}$  — относительная доля межфазных областей, а величина  $\varphi_n$  определена согласно методике [3].

Величину  $\varphi_{мф}$  можно определить с помощью уравнения [3]

$$\varphi_{мф} = 0,506(D_k - 2), \quad (6)$$

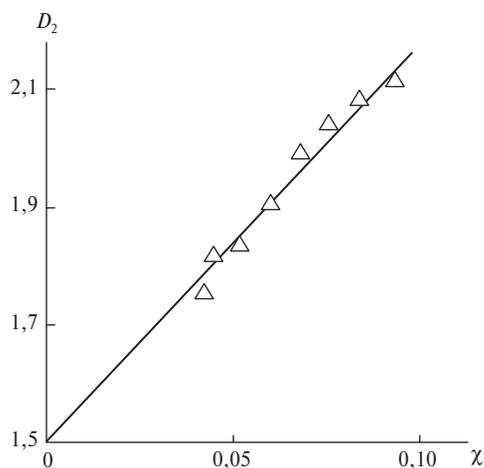
где  $D_k$  — размерность каркаса частиц нанонаполнителя, связанная с размерностью структуры наноккомпозита  $d_f$  соотношением [3]

$$d_f = 1,86 + 0,38D_k. \quad (7)$$

На рис. 1 приведена зависимость  $D_2(\chi)$  для наноккомпозитов ПВС/ОГ, из которой следует увеличение размерности кластера (тактоида) оксида графена по мере роста степени агрегации, связанного с межфазными эффектами, что аналитически выражается следующим уравнением:

$$D_2 = 1,50 + 6,8\chi. \quad (8)$$

Отметим важную особенность уравнения (8): при  $D_2 = 1,50$ , что в случае макромолекулярных клубков [7, 8] и кольцеобразных структур углеродных нанотрубок [3] соответствует так называемым “протекаемым” структурам, которые могут свободно проходить друг через друга, не взаимодействуя между собой. Из уравнения (4) следует, что условие  $\chi = 0$  достигается только при  $N_{пл} = 0$  или  $d_{пл} = 0$ , т.е.



**Рис. 1.** Зависимость размерности кластеров (тактоидов) 2D-нанонаполнителя  $D_2$  от параметра агрегации  $\chi$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

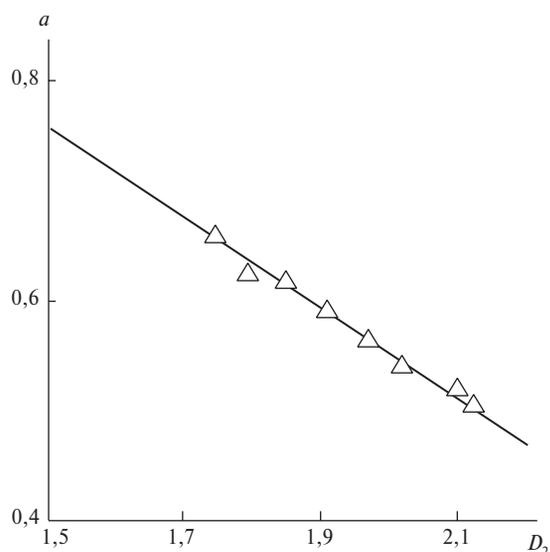
только для ненаполненных систем и нереализуемо для нанокомпозитов.

Общее перколяционное соотношение для определения степени усиления нанокомпозитов  $E_H/E_M$  имеет вид [8]

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\phi_H)^a, \quad (9)$$

где перколяционный индекс  $a$  близок (не обязательно равен) к стандартным критическим индексам перколяционных систем  $\beta$ ,  $\nu$  и  $t$  в зависимости от типа армирующей компоненты нанокompозита.

На рис. 2 приведена зависимость индекса  $a$ , рассчитанного согласно уравнению (9), от размерности



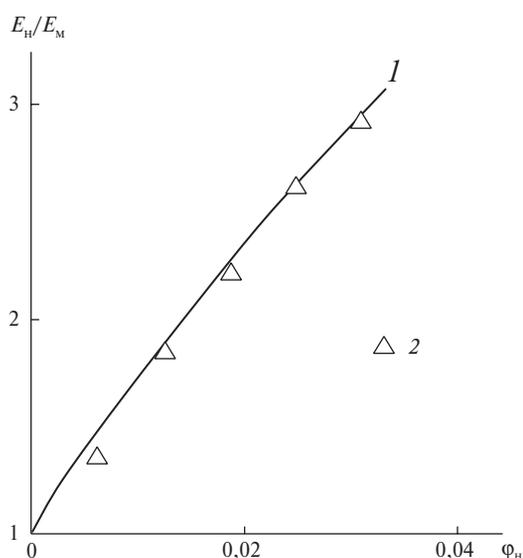
**Рис. 2.** Зависимость перколяционного индекса  $a$  в уравнении (9) от размерности кластеров 2D-нанонаполнителя  $D_2$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

ности  $D_2$ , определённой из уравнения (1), для нанокompозитов ПВС/ОГ, которая показала линейный спад  $a$  по мере увеличения  $D_2$ , что аналитически описывается следующим уравнением:

$$a = 0,760 - 0,396(D_2 - 1,50). \quad (10)$$

Далее, используя уравнения (9) и (10), можно рассчитать степень усиления  $E_H/E_M$  для нанокompозитов ПВС/ОГ на основе только двух показателей: содержания нанонаполнителя  $\phi_H$  и структуры его частиц (агрегатов частиц), характеризуемой фрактальной размерностью  $D_2$ . Сравнение полученной экспериментально и рассчитанной указанным способом зависимостей  $E_H/E_M(\phi_H)$  для рассматриваемых нанокompозитов приведено на рис. 3, из которого следует хорошее соответствие эксперимента и теории (их среднее расхождение составляет менее 3%).

Таким образом, предложенная в настоящей работе методика позволяет сделать оценку структурного состояния 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита. С использованием фрактального анализа показано, что кластеры (тактоиды) 2D-нанонаполнителя являются фрактальными объектами с размерностью в интервале 1,75–2,16. Изменение структурного состояния указанных кластеров обусловлено межфазными эффектами. Предложенная в рамках перколяционной модели усиления трактовка позволяет достаточно точное прогнозирование степени усиления нанокompозитов,



**Рис. 3.** Сравнение рассчитанной (1) согласно уравнениям (9) и (10) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления  $E_H/E_M$  от объёмного содержания нанонаполнителя  $\phi_H$  для нанокompозитов ПВС/ОГ.

которая является функцией структуры кластеров (тактоидов) 2D-нанонаполнителя. Оценки показали, что эффективность нанонаполнителя определяется только его способностью генерировать межфазные области, относительная доля которых в самом общем виде характеризует уровень агрегации нанонаполнителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. // *Soft Mater.* 2008. V. 4. № 10. P. 2071–2079.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 24. P. 8502–8517.
3. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications.* N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.
4. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. // *Carbon.* 2009. V. 47. № 15. P. 3538–3543.
5. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. № 3. P. 1609–1611.
6. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay.* Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013. 318 p.
7. Хохлов А.Р. // *Высокомолекулярные соединения Б.* 1979. Т. 21. № 3. С. 201–205.
8. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // *Высокомолекулярные соединения А.* 1986. Т. 28. № 1. С. 125–131.
9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Physics of the Solid State.* 2015. V. 57. № 5. P. 961–964.

## THE STRUCTURE OF GRAPHENE OXIDE IN POLYMER MATRIX AND ITS EFFECT ON REINFORCEMENT DEGREE OF NANOCOMPOSITE

G. V. Kozlov<sup>1</sup>, I. V. Dolbin<sup>1</sup>, L. N. Nikitin<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov February 27, 2019

Received February 27, 2019

The methodics of characterization of 2D-nanofiller tactoids structure in polymer matrix of nanocomposite was proposed, which shown that the indicated tactoids are fractal objects with dimension of 1.75–2.16. This variation of tactoids structural state is due to interfacial interactions. It has been shown within the framework of reinforcement percolation theory, that structure of tactoids is single factor, defining reinforcement efficiency is characterized by its ability to create interfacial regions.

**Keywords:** nanocomposite, 2D-nanofiller, structure, fractal analysis, interfacial regions, percolation, reinforcement degree.