

Перколяционные модели для описания степени усиления модуля упругости высоконаполненных нанокompозитов полиуретан/графен

Г. В. Козлов, И. В. Долбин

В рамках теории перколяции предложено описание аномально высокой (до ~150) степени усиления нанокompозитов полиуретан/графен. Для этой цели использованы модели случайной смеси резисторов (ССР или предел «муравья») и случайной сверхпроводящей сетки резисторов (ССС или предел «термита»). Показано, что первая модель применима к описанию нанокompозитов ниже порога перколяции графена по схеме перекрытия его пластин, а вторая – выше порога перколяции. Достижение порога перколяции изменяет тип армирующего элемента структуры нанокompозита от межфазных областей до собственно 2D-нанонаполнителя (графена). Указанный переход обусловлен изменением структуры 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице от стохастической до выстроенной (планарной), что количественно можно описать с помощью размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) 2D-нанонаполнителя. Реализация указанных выше аномально высоких значений степени усиления возможна только в модели ССС или пределе «термита» при достижении отрицательных величин критических перколяционных индексов. Кроме того, предел «термита» реализуется при условии, что проводимость плохого проводника в случайной смеси равна единице, а хорошего – бесконечности. На практике применительно к полимерным нанокompозитам это условие означает небольшое, но конечное значение модуля упругости полимерной матрицы (для полиуретана он равен 10 МПа) и очень высокий модуль упругости 2D-нанонаполнителя (для графена это показатель составляет 10^6 МПа). Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами как качественно, так и количественно.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, степень усиления, теория перколяции, структура 2D-нанонаполнителя.

Введение

Как известно [1], полимерные композиты (нанокompозиты) в общем случае представляют собой случайные двухкомпонентные смеси полимер-наполнитель (нанонаполнитель), и для описания их характеристик часто используются перколяционные модели. Указанные модели применяются для трактовки механических [1], электрических [2] и ряда других свойств композитных материалов. Наиболее простой перколяционной моделью для описания степени усиления E_n/E_m

полимерных нанокompозитов является следующее уравнение из работы [1]:

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

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, и показатель a равен 1,7.

Сложность структуры нанокompозитов, например, высокий модуль упругости межфазных областей по сравнению с соответствующим показателем для полимерной матрицы [3], наличие эффекта наноадгезии [4] и т. п. привело к ряду модификаций [4] уравнения (1). Из указанного уравнения следует, что величина E_n/E_m не может превышать 12, поскольку φ_n всегда меньше единицы. Однако в последнее время были получены нанокompозиты полиуретан/графен, у которых степень усиления достигает 150 [5].

Козлов Георгий Владимирович, старший научный сотрудник.
Долбин Игорь Викторович, старший научный сотрудник,
к.х.н.

Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова.
Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7 (8662) 42-41-44. E-mail: i_dolbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 марта 2017 г.

Целью данной работы является исследование вышеуказанного эффекта, причем для этого использованы две перколяционные модели случайных двухкомпонентных смесей, а именно, т. н. модели «муравья» и «термита» [6].

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован термопластичный полиуретан (ПУ) марки U2-01 со средним размером гранул ~3 мкм. Для получения нанонаполнителя (графена) хлопьевидный графит фирмы Sigma Aldridge диспергировался в диметилформамиде при начальной концентрации 3 мг/мл и подвергался ультразвуковой обработке в ванне Branson MT-1510 в течение 150 часов. Затем полученная дисперсия центрифугировалась на центрифуге Hettich Micro 22R. Для приготовления нанокompозитов ПУ/графен с высоким содержанием графена дисперсии фильтровались через нейлоновые мембраны Sterlitech с размером пор 0,45 мкм и повторно обрабатывались ультразвуком при мощности излучения 80 Вт в течение 60 мин.

Образцы для испытаний в виде пленок получены из растворов ПУ и графена с содержанием графена 0–90 масс. % в диметилформамиде методом полива на подложку Teflon. Далее образцы сушились в вакуумной печи при температуре 333 К в течение 12 часов, а затем в обычной печи при этой же температуре в течение 72 часа. Образцы имели толщину 35–40 мкм и ширину 2,25 мм [5].

Результаты и обсуждение

В работе [6] рассмотрены две перколяционные модели для описания макроскопической проводимости Σ случайных смесей компонентов **A** и **B**, в которых имеются хорошо и плохо проводящие участки. В этом случае особый интерес привлекают два предельных случая этой задачи.

1) Случайная смесь резисторов (ССР) или предел «муравья». В этом случае предполагается, что участки, занятые хорошим проводником **A**, имеют проводимость, равную единице, а занятые плохим проводником **B** – нулевую проводимость. Поведение Σ в такой задаче описывается перколяционным соотношением из работы [6]:

$$\Sigma \sim (p - p_c)^\mu, \quad (2)$$

где p – концентрация компоненты **A**, p_c – порог перколяции, μ – критический показатель.

2) Случайная сверхпроводящая сетка (ССС) или предел «термита». В этом случае проводимость хорошего проводника **A** равна бесконечности, плохого проводника **B** – единице и описание этого предельного случая дает следующее перколяционное соотношение из работы [6]:

$$\Sigma \sim (p_c - p)^{-s}, \quad (3)$$

где s – еще один критический показатель.

Применение указанных предельных случаев к описанию степени усиления рассматриваемых нанокompозитов требует нескольких уточнений. Во-первых, очевидно, что $E_n/E_m \sim \Sigma$. Во-вторых, нетрудно видеть, что уравнение (1) является аналогом соотношения (2), т. е. пределом ССР, поскольку величина ϕ_c для анизотропных нанонаполнителей очень мала и составляет величину порядка 0,0001–0,0010 [2]. В третьих, из уравнения (1) и условия $\phi_n < 1$ следует, что для получения значений $E_n/E_m > 12$, цитируемых в работе [5], обязательно наличие отрицательных величин показателя a в этом уравнении, т. е. указанные значения E_n/E_m могут быть реализованы только в пределе «термита». Такая ситуация не случайна. Применительно к величине Σ в соотношениях (2) и (3) проводимость компонент **A** и **B** может быть равна нулю, единице и бесконечности, как отмечалось выше. По аналогии с рассматриваемыми нанокompозитами модуль упругости матричного ПУ составляет 10 МПа, соответствующий показатель для межфазных областей примерно на 1–2 порядка выше [3, 7], а модуль упругости графена достигает величины 10^6 МПа [5]. Поэтому в пределе «муравья» компонентами **A** и **B** нанокompозита следует считать полимерную матрицу и межфазные области, а в пределе «термита» – межфазные области и собственно нанонаполнитель. Более высокие значения модуля упругости компонент в пределе «термита» определяют более высокий макроскопический модуль упругости E_n нанокompозитов ПУ/графен по сравнению с пределом «муравья».

На рис. 1 приведена зависимость критического показателя a в уравнении (1) от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПУ/графен. Как можно видеть, наблюдается общая тенденция снижения a по мере роста W_n и указанная зависимость распадается на два линейных участка с несколько различающимися наклоном, аналитически описываемых сходными уравнениями. Для $W_n < 40$ масс. % уравнение имеет вид:

$$a = 1,40 - 0,0475W_n \quad (4)$$

и для участка $W_n \geq 40$ масс. % справедливо следующее уравнение:

$$a = 1,40 - 0,0665W_n, \quad (5)$$

где величина W_n дается в масс. %.

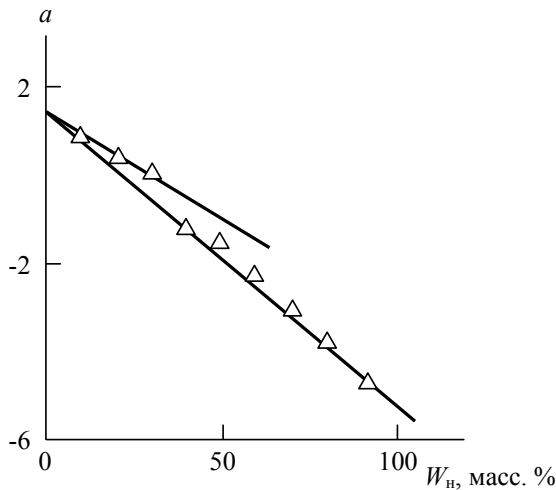


Рис. 1. Зависимости критического индекса a в уравнении (1) от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПУ/графен.

Отметим, что величина $a = 0$ достигается в интервале $W_n = 35\text{--}40$ масс. %, и при $W_n < 35$ масс. % поведение степени усиления нанокompозитов ПУ/графен определяется пределом «муравья» или моделью ССР, а при $W_n \geq 40$ масс. % – пределом «термита» или моделью ССС. В первом случае значения a положительны, а во втором – отрицательны.

Причиной такого перехода является изменение структурного состояния нанонаполнителя (пластин графена) в полимерной матрице. Как известно [8], частицы (агрегаты частиц) наполнителя формируют в полимерной матрице каркас с размерностью D_k , которая характеризует степень заполнения пространства матрицы наполнителем. Величину D_k можно определить с помощью уравнения из работы [8]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \frac{D_k + 2,55d_0 - 7,10}{4,18}, \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{мф}}$ – относительная доля межфазных областей, d_0 – размерность поверхности исходных пластин графена, принятая равной 2,9 [4].

Величину $\varphi_{\text{мф}}$ для нанокompозитов ПУ/графен с содержанием графена $W_n < 40$ масс. % можно рассчитать с помощью соотношения [4]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})^{1,7}, \quad (7)$$

а для этих же нанокompозитов при $W_n \geq 40$ масс. % – согласно уравнению:

$$\varphi_{\text{мф}} = 1 - \varphi_n. \quad (8)$$

На рис. 2 приведена зависимость $D_k(W_n)$ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, при $W_n < 40$ масс. % наблюдается рост D_k от 0,40 до ~3,0, указывающий на повышение степени заполнения матрицы ПУ пластинами графена. В интервале $W_n = 30\text{--}40$ масс. % достигается предельная степень заполнения графеном, характеризуемая наибольшим возможным значением $D_k = 3,0$, поскольку фрактальная размерность любой структуры не может превышать размерность того евклидова пространства, в котором она формируется. Поэтому в силу планарной формы пластин графена и невозможности их стохастического заполнения пространства полимерной матрицы с размерностью $D_k > 3$ происходит коллинеарное построение пластин указанного 2D-нанонаполнителя и реализуется обусловленная этим построением тенденция к формированию планарной двухмерной структуры пластин графена, т. е. $D_k \rightarrow 2$.

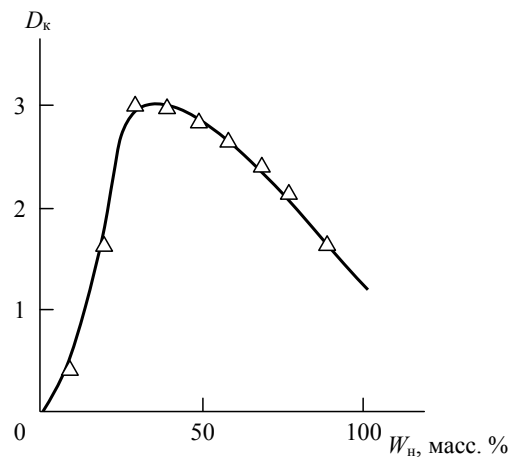


Рис. 2. Зависимость размерности каркаса пластин графена D_k от его массового содержания W_n для нанокompозитов ПУ/графен.

Сказанное выше означает, что в интервале $W_n = 30\text{--}40$ масс. % реализуется еще один порог перколяции φ'_c , обусловленный перекрытием пластин графена. Наиболее просто величину φ'_c можно оценить согласно уравнению [9]:

$$\varphi'_c = 0,6 \left(\frac{B_{\text{гр}}}{L_{\text{гр}}} \right), \quad (9)$$

где $B_{\text{гр}}$ и $L_{\text{гр}}$ – ширина и длина пластины графена соответственно.

Расчет согласно уравнению (9) при указанных в работе [5] значениях $B_{\text{гр}} = 600$ нм и $L_{\text{гр}} = 1500$ нм дает величину $\varphi'_c \approx 0,24$, соответствующую величине $W_n \approx 38$ масс. %, что хорошо согласуется с данными рис. 1 и 2.

И в заключение оценим теоретически величину степени усиления E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов согласно уравнению (1) при значениях критического показателя a , определенных по формулам (4) и (5). Объемное содержание графена ϕ_n рассчитано из хорошо известного уравнения из работы [10]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_{гр}}, \quad (10)$$

где $\rho_{гр}$ – плотность листов графена, принятая равной 1600 кг/м^3 [10].

На рис. 3 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнениям (1), (4) и (5) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПУ/графен. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение между ними составляет менее 8 %).

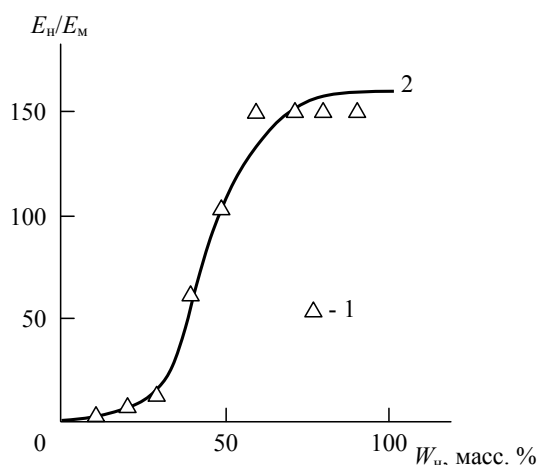


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (множество треугольников 1) и рассчитанной согласно уравнениям (1), (4) и (5) (кривая 2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПУ/графен.

Заключение

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что изменение структуры 2D-на-

нополнителя (графена) в полимерной матрице нанокомпозита может существенно (более чем на порядок) повысить максимально достижимое значение степени усиления (или модуля упругости) этих наноматериалов при обязательном условии эсфолиации графена [5]. Указанное изменение структуры 2D-нанонаполнителя можно охарактеризовать с помощью размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя. С физической точки зрения, наблюдается переход от стохастической (случайной) структуры графена к планарной, который в рамках теории перколяции описывается как переход от модели «муравья» к модели «термита». В рамках структурной модели усиления полимерных нанокомпозитов этот переход можно трактовать как изменение армирующей компоненты нанокомпозита от межфазных областей (модель «муравья») к собственно нанонаполнителю (модель «термита»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобрышев А. Н., Козомазов В. Н., Бабин Л. О., Соломатов В. И. Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994.
2. Kilbride B. E., Coleman N. J., Fraysse J., Fournet P., Cadec M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W. J. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. No. 7. P. 4024.
3. Coleman N. J., Cadec M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. // Polymer. 2006. Vol. 47. No. 23. P. 8556.
4. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009.
5. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman N. J. // Carbon. 2010. Vol. 48. No. 14. P. 4035.
6. Стенли Х. Фрактальные поверхности и модель «термита» для двухкомпонентных случайных материалов. В кн.: Фракталы в физике. / Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.: – Мир, 1988.
7. Kozlov G. V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G. E. Particle-filled polymer nanocomposites. Structure, properties, perspectives. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014.
8. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Карнет Ю. Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. – М.: Альянстраснатом, 2008.
9. Foygel M., Morris R. D., Anez D., French S., Sobolev V. L. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. No. 10. Art. no. 104 201.
10. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. // Carbon. 2009. Vol. 47. No. 15. P. 3538.

Percolation models for describing the degree of amplification of the elastic modulus of high-filled polyurethane-graphene nanocomposites

G. V. Kozlov and I. V. Dolbin

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevski str., Nal'chik-360004, KBR, Russia

Received March 10, 2017

The description of the anomalously high (up to ~150) reinforcement degree of polyurethane/graphene nanocomposites is proposed within the framework of the percolation theory. For this purpose, the models of random blend of resistors (RBR or the “ant” limit) and random superconducting network of resistors (RSN or “termite” limit) were used. It has been shown that the first model is applicable to a nanocomposite description on the graphene percolation threshold on the its platelets imposition and the second – on the percolation threshold above. The reaching of percolation threshold changes the type of reinforcing element of nanocomposite structure from interfacial regions up to actually 2D-nanofiller (graphene). The indicated transition is due to a change of 2D-nanofiller structure in polymer matrix from stochastic up to drawing (planar) one, that can be described with the aid of dimension of particles (aggregates of particles) network of 2D-nanofiller. The indicated above anomalously high values of reinforcement realization is possible only within the frameworks of RSN model or “termite” limit at reaching of negative values of critical percolation indices. Besides the “termite” model is realized at the condition that conductivity of poor conductor in random blend is equal to one and good one – to infinity. Into practice in reference to a polymer nanocomposites. this condition means small but finite value of the modulus of elasticity of polymer matrices (for polyurethane it is equal to 10 MPa) and very high the modulus of elasticity of 2D-nanofiller (for graphene this value makes up 10^6 MPa). The proposed model is correspond well to obtained experimental results both quantitatively and qualitatively.

Keywords: nanocomposite, graphene, reinforcement degree, percolation theory, 2D-nanofiller structure.

REFERENCES

1. A. N. Bobryshev, V. N. Kozomazov, L. O. Babin and V. I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials*. (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994) [in Russian].
2. B. E. Kilbride, N. J. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, *J. Appl. Phys.* **92**, 4024 (2002).
3. N. J. Coleman, M. Cadek, K. P. Ryan, A. Fonseca, J. B. Nady, W. J. Blau, and M. S. Ferreira, *Polymer* **47**, 8556 (2006).
4. A. K. Mikitaev, G. V. Kozlov and G. E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008; Nauka, Moscow, 2009).
5. U. Khan, P. May, A. O'Neill, and N. J. Coleman, *Carbon* **48**, 4035 (2010).
6. H. E. Stanley, in Book: *Fractals in Physics*. Ed. by L. Pietronero, E. Tosatti (North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986).
7. G. V. Kozlov, Yu. G. Yanovskii, and G. E. Zaikov, *Particulate-Filled polymer Nanocomposites. Structure, Properties, Perspectives*. (New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014).
8. G. V. Kozlov, Yu. G. Yanovskii and G. E. Zaikov, *Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010; Al'yanstransatom, Moscow, 2008).
9. M. Foygel, R. D. Morris, D. Anez, S. French, and V. L. Sobolev, *Phys. Rev. B* **71**, Art. no. 104 201 (2005).
10. Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi, *Carbon* **47**, 3538 (2009).