

Влияние нанографеноксидов на структуру и свойства полиэтилена низкой плотности*Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, С. Х. Табаров, А. П. Возняковский*

В работе описано влияние на свойства полиэтилена низкой плотности модифицирующих добавок углеродных 2D-структур, полученных карбонизацией природного полимера (лигнина) в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Сочетанием методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показано, что частицы карбонизированного продукта по свойствам отвечают многослойному графену с терминальными кислородсодержащими группами – графеноксидам. Полученные данные сопоставлены с данными влияния модифицирующих добавок графеноксидов, полученных в результате деструкции многостенных углеродных нанотрубок под влиянием гамма-излучения. Показано, что внедрение в полиэтилен графеноксидов, полученных по различным методикам, сопровождается единообразными изменениями в структуре, механических и теплофизических свойствах образцов.

Ключевые слова: структура, свойства, полимер, графеноксид, лигнин, нанотрубки.

Ссылка: Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. Х., Возняковский А. П. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 73.

Reference: Sh. Tuichiev, D. Rashidov, S. Kh. Tabarov, and A. P. Voznyakovsky, Prikl. Fiz., No. 4, 73 (2019).

Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов улучшения комплекса эксплуатационных параметров полимеров считается их модификация нанодисперсными веществами, т. е. создание композиционных материалов. В качестве модифицирующих до-

бавок, как правило, используют аллотропные формы нанокремния, такие как углеродные нанотрубки и графеновые наноструктуры [1, 2]. При этом особое внимание исследователей при формировании композиционных полимерных материалов привлекают углеродные 2D-структуры – графеновые структуры. Однако трудоемкий способ получения и, соответственно, дороговизна получаемых 2D-структур практически исключает их применение в реальной практике полимерного материаловедения.

Таким образом, возможность получения углеродных 2D-структур в необходимых для практики количествах является ключевым условием для их использования в промышленности. Перспективным подходом для решения этой задачи может быть получение углеродных 2D-структур облучением гамма-лучами многослойных углеродных нанотрубок [1]. Также нами был предложен простой и высокопроизводительный метод получения

Туйчиев Шарофиддин¹, д.ф.-м.н.

Рашидов Джалил¹, д.ф.-м.н.

Табаров Саади Холевич¹, к.ф.-м.н.

Возняковский Александр Петрович², д.х.н.

¹Таджикский национальный университет.

Таджикистан, 734025, Душанбе, пр. Рудаки, 17.

Тел. (+992) 3721-79-31.

E-mail: tuichiev@mail.ru; s.tabarov@mail.ru

²ФГУП «НИИСК им. С. В. Лебедева».

Россия, 198035, Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1.

Тел. +7 (905) 226-82-67. E-mail: voznap@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2019 г.

© Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. Х.,
Возняковский А. П., 2019

углеродных 2D-структур карбонизацией биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2–4]. Химические реакции в условиях процесса СВС протекают по специфическому механизму неизотермических разветвленно-цепных процессов (РЦП) [5–8], для которых характерно совместное действие двух принципиально разных ускоряющих процесс факторов — лавинного размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния нанографенов на структуру и свойства кристаллических полимерных нанокомпозитов на примере полиэтилена низкой плотности.

Экспериментальная часть

Полимер. В качестве объектов исследования использовали кристаллический полимер ПЭНП с гранулами разных геометрических размеров и степенями дефектности (поры и др.). Молекулярная масса образцов — $M = 6 \times 10^4$ [3].

Растворители: бромбензол (БрБ) и толуол марки «ХЧ».

2D-углеродные структуры. Использовали углеродные 2D-структуры, полученные по двум методикам.

В первом методе углеродные 2D-структуры создавались в результате деструкции многостенных углеродных нанотрубок путем облучения гамма-лучами. Доза облучения составляла $D = 10^4$ Мрад. Подробности их получения представлены нами ранее [3]. Было показано, что под воздействием гамма-излучения в воздушной среде углеродные нанотрубки деструктурируются с формированием углеродных 2D-структур, которые представляют собой окисленную форму графена — графеноксиды (ГО). Под графеноксидами мы понимаем частицы графена с терминальными кислородсодержащими группами.

Также в данной работе мы использовали углеродные 2D-структуры, полученные карбонизацией природного полимера (лигнина)-КЛ — в условиях процесса СВС [4, 7].

Получение композиционных материалов. Кристаллический полимер ПЭНП рас-

творяли в БрБ и толуоле при температуре 80–90 °С, причем концентрация маточного раствора составляла $C = 3–4$ %. Отдельно получали суспензии наноуглеродных частиц (НУЧ) в тех же растворителях. Полученная суспензия НУЧ добавлялась к раствору полимера при постоянном перемешивании. Концентрацию наночастиц меняли в пределах $C = 0,1–5$ %. Окончательно, гомогенизацию растворов производили с УЗ-озвучиванием в течение 20 мин (На приборе УЗ-0,25 с частотой 250 кГц).

Далее при температуре 90 °С полученную суспензию выливали в стеклянную кювету и выдерживали ее до полного удаления растворителя. Для окончательного удаления следов растворителя полученные пленки досушивались в воздушном термостате при температуре 120 °С в течении 4 часов. Сформированные пленки композиционного материала имели толщину пленки 15–30 мкм.

Структуру образцов изучали на дифрактометрах ДРОН-2 и КРМ-1 с использованием излучения медного анода, фильтрованного никелем. Состояние поверхности образцов и распределение наночастиц наполнителей исследовали на микроскопе МИН-8; термограммы композитов получали на установке ДСC 204F1 фирмы Netzsch при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин. Механические испытания образцов проводили на стандартной разрывной машине РМ-1 при скорости движения нижнего зажима в 12 мм/мин. Состояние образцов во всех исследованиях было неориентированное, наполнителями служили нанографены, которые были получены как облучением гамма-лучами многослойных углеродных нанотрубок, доза облучения составляла $D = 10^4$ Мрад (образец 1), так карбонизацией лигнина (СВС) (образец 2).

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ углеродных 2D-структур

Образцы углеродных 2D-структур, полученные облучением гамма-лучами многослойных углеродных нанотрубок, описаны нами ранее [3]. Было показано, что под воздействием гамма-излучения в воздушной среде углеродные нанотрубки деструктурируются

с формированием углеродных 2D-структур, которые представляют собой окисленную форму графена – графеноксиды (ГО). Под графеноксидами мы понимаем частицы графена с терминальными кислородсодержащими группами.

Впервые в данной работе для формирования углеродных 2D-структур карбонизацией природного полимера (лигнина) мы использовали возможности процесса СВС. При выборе методики синтеза мы опирались на известный процесс детонационного синтеза, в условиях которого в результате последовательных процессов деструкции молекул органических соединений, имеющих в структуре шестичленные циклы (тринитротолуол), формируется смесь наноуглеродных 2D- и 3D-структур [8].

Для характеристики полученного материала мы применили методику рентгенографии, дающую наиболее информативную картину о структуре углеродных частиц. На рис. 1 приведена широкоугольная рентгенограмма (ШР) частиц карбонизированного лигнина. На ШР лигнина наблюдаются два широких аморфных гало от аморфизированной целлюлозы в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 25^\circ$ с максимумами на углах $2\theta = 13^\circ$ и 23° , причем на их фоне наблюдаются также кристаллические рефлексы на углах $2\theta = 21^\circ$, дублет $2\theta = 26,5^\circ$ и $26,6^\circ$ (см. врезку).

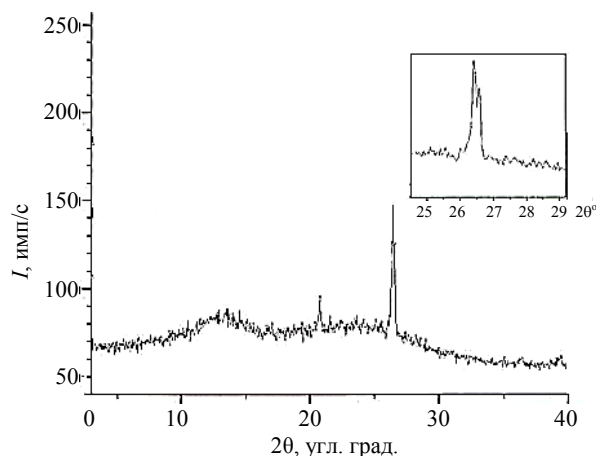
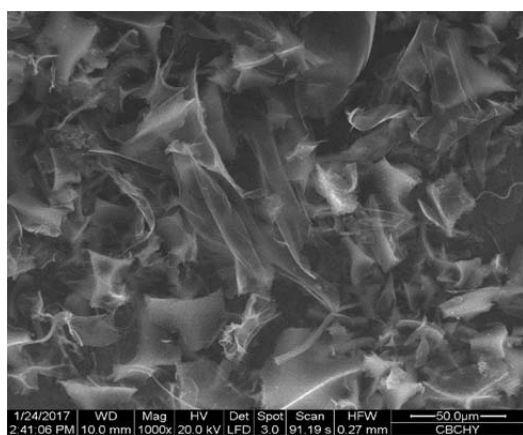


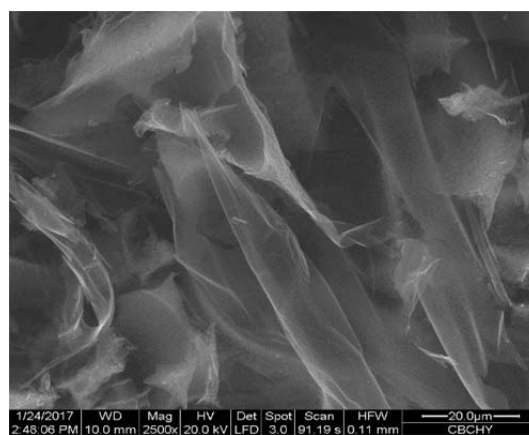
Рис. 1. Широкоугольная рентгенограмма частиц карбонизированного в процессе СВС лигнина. На врезке показаны кристаллические рефлексы на углах (дублет) $2\theta = 26,5^\circ$ и $26,6^\circ$.

Такая форма дифрактограмм характерна для частиц многослойного графена [9, 10]. Появление дублета кристаллического рефлексов на угле $2\theta = 26,5^\circ$ и $26,6^\circ$ мы можем связать с терминальными кислородсодержащими группами, т. е. с образованием графеноксидов.

Электронные микрофотографии порошка карбонизированного лигнина представлены на рис. 2, а, б. Как можно заключить из данных рис. 2, частицы SC представляют собой объемно-плоскостные – «чешуйчатые» – частицы ГО различных форм, размеров и дефектности.



а



б

Рис. 2. Электронные микрофотографии порошка SC: а – с разрешением 50 мкм; б – с разрешением 20 мкм.

В пользу этого также свидетельствуют определенные нами значения удельной поверхности частиц порошка SC ($S = 670 \text{ м}^2/\text{г}$)

и его плотности ($\rho = 1,910 \text{ г}/\text{см}^3$), также хорошо совпадающие с литературными данными для графена [10].

Рентгеноструктурный анализ пленок композиционных материалов

Пленки ПЭНП были прозрачными, при этом визуальные и оптические наблюдения показали, что при малых концентрациях $C = 0,1-1,0\%$ в композитах не обнаруживаются следы наночастиц и их агрегатов, а при $C \geq 1-3\%$ происходит образование точечных кластеров, распределенные равномерно по всему объему и поверхности.

Исходный ПЭНП и композитные пленки на его основе характеризуются наличием сферолитов с размерами 5–10 мкм [3]. Как показали структурные исследования, на ШР исходных и композитных образцов наблюдаются основные характеристические рефлекссы ПЭНП 110 и 200, следы наночастиц – нанографеноксидов и их кластеров отсутствуют. С увеличением содержания наночастиц интенсивность рефлекссов, их положения и радиальные полуширины не изменяются. Следовательно, наночастицы не входят в кристаллическую решетку матрицы и не взаимодействуют с цепными молекулами.

На малоугловых рентгенограммах (МР) исходных образцов из ПЭНП наблюдается слабое дискретное рассеяние с тангенциальной периодичностью ~ 30 нм (рис. 3 и 4, кривые 1). С ростом концентрации наночастиц происходит увеличение интенсивности мало-

углового диффузного рассеяния, которое поглощает дискретное рассеяние. Это свидетельствует о появлении микронеоднородностей типа пор в композитах и повышении их концентрации, а также возникновения рассеяния от самих наночастиц [3].

Тенденция изменения концентрационной зависимости интенсивности диффузного малоуглового рассеяния, несмотря на однотипность, несколько отличаются друг от друга. Сравнение кривых 1 на рис. 3 и 4 позволяет предположить, что зарождение микронеоднородностей и их распределение с ростом концентрации наночастиц происходит по-разному. По аналогии с исследованиями наноуглеродсодержащих композитов [3], по-видимому, частицы нанографеноксидов в основном располагаются как в межлучевых, так и межсферолитных аморфных областях сферолитов. Основываясь на данных рис. 3 и 4 в интервале углов рассеяния $\varphi = 2\theta = 10-120$ угл. минут, с использованием метода Гинье [3] были произведены оценки размеров наночастиц, которые приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что размеры наночастиц R_i практически одинаковы и составляют 1–3 нм. Размеры, меньшие чем $R_i = 1$ нм, также обнаруживаются, но, по-видимому, они относятся к довольно малым фрагментам разрушенных графеноксидов.

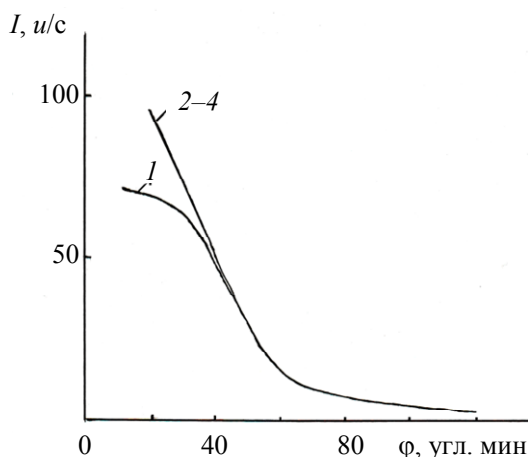


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы композитов ПЭНП + ГО из лигнина при разных концентрациях наночастиц. 1 – ПЭНП, исх. $C = 0$; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3 % ГО.

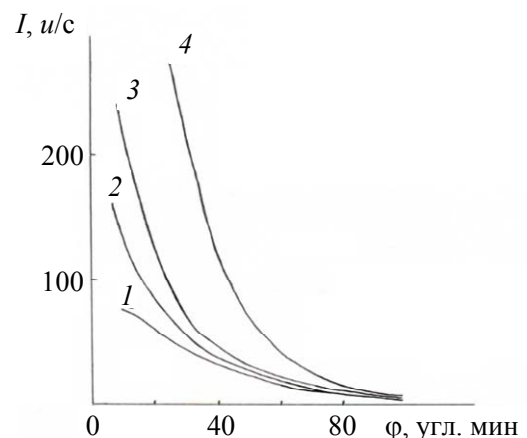


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы композита ПЭНП + ГО из обл. МУНТ с $D = 10^4$ Мрад при разных концентрациях наночастиц. 1 – ПЭНП, исх. $C = 0$; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5 % ГО.

Следует отметить, что данные по размерам частиц порошков ГО в виде сухого порошка и находящихся в объеме полимерной матрицы заметно различаются. Мы связываем это с тем, что частицы сухих порошков ГО

находятся в виде слабосвязанных агрегатов, которые легко разрушаются под действием механического воздействия поля ультразвука, используемого для равномерного распределения ГО по объему раствора полимера.

Таблица 1

Размеры частиц графеноксидов (Гнт) из карбонизированного лигнина (КЛ) и МУНТ после облучения $D = 10^4$ Мрад в нанокompозитах

№ п/п	Композит	$R_{i, \text{нм}}$, радиус инерции
1	ПЭНП + 0,5 % КЛ	2–2,5
2	ПЭНП + 1 % КЛ	2–2,5
3	ПЭНП + 3 % КЛ	2–2,5
4	ПЭНП + 1 %, Гнт	2–2,5
5	ПЭНП + 3 % Гнт	2–2,5
6	ПЭНП + 5 % Гнт	2–2,5
7	КЛ	1–3,5
8	МУНТ	1,5–3,5

Термофизические характеристики композиционных материалов

Внедрение наночастиц в композиты способствует изменению их физического состояния и переходу из высокоэластического состояния в стеклообразное. Об этом свидетельствуют результаты механических испытаний исходных и композитных образцов 1 и 2, представленные в табл. 2 и 3.

Из табл. 2 и 3 видно, что с увеличением концентрации наночастиц наблюдается вначале падение, а затем сохранение разрывной прочности σ_p при резком снижении величины разрывной деформации ϵ_p .

Если для других нанокompозитов при концентрациях

наполнителей $C \geq 3$ % происходит уменьшение σ_p и резкое падение ϵ_p [3], то в изучаемых композитах (образцы 1 и 2) это снижение выражено относительно слабо, то есть наблюдается достаточно большое сохранение ресурса механических свойств.

Термографические исследования композитных образцов 1 и 2 (см. табл. 2 и 3) оказались аналогичными с другими нанокompозитами ПЭНП [3]. На термограммах при нагреве во втором цикле теплового воздействия наблюдается единственный острый пик при температуре 107 °С, а при охлаждении появляется пик кристаллизации при 95 °С; увеличение концентрации наночастиц не сопровождается изменениями в температурах плавления

Таблица 2

Температурные и механические свойства образца 1 (ПЭНП + ГО обл. МУНТ, $D = 10^4$ Мрад – Гнт)

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{к}}$, °С
ПЭНП (исх)	14	440	107	95
ПЭНП + 1 % Гнт	12	180	107	95
ПЭНП + 3 % Гнт	9	110	107	95
ПЭНП + 5 % Гнт	8	70	107	95

Таблица 3

Температурные и механические свойства образца 2 (ПЭНП + КЛ)

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{к}}$, °С
ПЭНП (исх)	20	550	107	95
ПЭНП + 0,5 % КЛ	13	310	107	95
ПЭНП + 1 % КЛ	10	200	107	95
ПЭНП + 3 % КЛ	10	110	107	95

и кристаллизации, то есть структура композита становится относительно стабильной. Однако изменения механических характеристик композитов σ_p и ε_p , их немонотонное поведение с ростом концентрации наночастиц свидетельствуют об изменении физического состояния аморфных областей композитов, переходу их из высокоэластического состояния в стеклообразное.

Заключение

Методом карбонизации природного полимера – лигнина – в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены углеродные 2D-частицы, которые по морфометрическим параметрам сопоставлены частицам многослойного оксида графена.

Оксиды графена, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и в результате деструкции многостенных углеродных нанотрубок, были использованы в качестве модифицирующих добавок полиэтилена низкого давления.

Показано, что внедрение в полиэтилен графеноксидов, полученных по указанным различным методикам, сопровождается единообразными изменениями в структуре, механических и теплофизических свойствах образцов.

Исследованиями установлено, что с увеличением концентрации наночастиц в полиэтилене наблюдается достаточно большое сохранение ресурса механических свойств, что

важно для практической технологии. Такое поведение механических свойств нанокompозитов свидетельствует об изменении физического состояния аморфных областей полимера, то есть переходу их из высокоэластического состояния в стеклообразное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saravanan I N., Rajasekar R., Mahalakshmi S., Sathishkumar T. P., Sasikumar K. S. K., Sahoo S. // Journal of Reinforced Plastics and Composite. 2014. Vol. 33. No. 12. P. 1158.
2. Garima Mitta, Vivek Dhand, Kyong Yop Rhee, Soo-Jin Park, Wi Ro Lee // Journal of Industrial and Engineering Chemistr. 2015. Vol. 21. P. 11.
3. Туйчиев Ш., Рашидов Д. Структура и свойства полимерных нанокompозитов. – Душанбе: Эр-Граф, 2018.
4. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. – М.: Черноголовка, 2000.
5. Vul Alexander, Shenderova Olga. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications (1st Edition. Jenny Stanford Publishing, 2014).
6. Drewniak S. E., Pustelny T. P., Muzyłka R., Plis A. // Polish Journal of Chemical Technology. 2015. Vol. 14. No. 4. P. 109.
7. Stobinskiab L., Lesiak B., Malolepszyc A., Mazurkiewicz I M., Mierzwa B., Zemekd J., Jiricekd P., Bieloshapkad I. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2014. Vol. 195. P. 145.
8. Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthy Murali, Rodney S. Ruoff // CARBON. 2011. Vol. 49. P. 3019.
9. Ahmed A. Elzatahry, Aboubakr M. Abdullah, Taher A. Salah El-Din, Abdullah M. Al-Enizi, Ahmed A. Maarouf, Ahmed Galat, Hagar K. Hassan, Ekram H. El-Ads, Salem S. Al-Theyab, Attiah A Al-Ghamdi // Int. J. Electrochem. Set. 2012. Vol. 7. P. 3115.
10. Stankovich S., Dikin D. A., Kohlhaas R. D., K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Ruoff R. S. // CARBON. 2007. Vol. 45. No. 7. P. 1558.

PACS: 61.43.Hv

Effect of nanographene oxides on the structure and properties of crystalline polymers

Sh. Tuichiev¹, D. Rashidov¹, S. Kh. Tabarov¹, and A. P. Voznyakovsky²

¹ Research Institute of the Tajik National University
17 Rudaki Ave., Dushanbe, 734025, Tajikistan
E-mail: tuichiev@mail.ru; rashidov.1943@mail.ru;
s.tabarov@mail.ru

²Lebedev Research Institute for Synthetic Rubber
1 Gapsal'skaya st., St. Petersburg, 198035, Russia
E-mail: voznap@mail.ru

Received April 15, 2019

Consideration is given to an effect of nanographone oxides on the structure and properties of crystalline polymers by the example of small-density polyethylene. The carbonic 2D-structures were used in experimental investigations.

Keywords: structure, properties, polymer, graphene oxide, lignin, nanotubes.

REFERENCES

1. N. Saravanan¹, R. Rajasekar, S. Mahalakshmi, T. P. Sathishkumar, K. S. K. Sasikumar, and S. Sahoo, *Journal of Reinforced Plastics and Composite* **33** (12), 1158 (2014).
2. Garima Mitta, Vivek Dhand, Kyong Yop Rhee, Soo-Jin Park, and Wi Ro Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistr.* **21**, 11 (2015).
3. Sh. Tuichiev and D. Rashidov, *Structure and Properties of Polymer Nanocomposites*. (Dushanbe, Er-Graf, 2018) [in Russian].
4. A. G. Merzhanov, *Solid Flaming Burn* (Chernogolovka, 2000) [in Russian].
5. Alexander Vul and Olga Shenderova, *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* (1st Edition. Jenny Stanford Publishing, 2014).
6. S. E. Drewniak, T. P. Pustelny, R. Muzyłka, and A. Plis, *Polish Journal of Chemical Technology* **14** (4), 109 (2015).
7. L. Stobinskiab, B. Lesiak, A. Malolepszye, M. Mazurkiewicz¹, B. Mierzwa, J. Zemekd, P. Jiricekd, and I. Bieloshapkad, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **195**, 145 (2014).
8. Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, and Rodney S. Ruoff, *CARBON* **49**, 3019 (2011).
9. Ahmed A. Elzatahry, Aboubakr M. Abdullah, Taher A. Salah El-Din, Abdullah M. Al-Enizi, Ahmed A. Maarouf, Ahmed Galat, Hagar K. Hassan, Ekram H. El-Ads, Salem S. Al-Theyab, and Attiah A Al-Ghamdi, *Int. J. Electrochem. Set.* **7**, 3115 (2012).
10. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D., K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, and R. S. Ruoff, *CARBON* **45** (7), 1558 (2007).