

Влияние нанографеноксидов на структуру и свойства аморфных полимеров*Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, С. Х. Табаров, А. П. Возняковский*

В работе изучено влияние нанографеноксидов, полученных или из многостенных углеродных нанотрубок под воздействием гамма-радиации, или при карбонизации природного лигнина в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на структуру и свойства полиметилметакрилата. Показано, что внедрение нанографеноксидов в полиметилметакрилат приводит к изменениям структуры, механических и тепловых свойств образцов.

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

Ссылка: Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Возняковский А. П. // Прикладная физика. 2019. № 3. С. 75.

Reference: Sh. Tuichiev, D.Rashidov, S. Tabarov, and A. P. Voznyakovsky, Prikl. Fiz., No. 3, 75 (2019).

Введение

В настоящее время одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов является модификация полимерной матрицы высокодисперсными наполнителями, т. е. создание композиционных материалов. При этом наиболее широко в качестве наполнителя используют аллотропные формы углерода [1]. В последнее время особое внимание исследователей при формировании композиционных полимерных материалов привлекают углеродные 2D-структуры – графеновые структуры [1].

В общем случае механизм усиления полимерной матрицы высокодисперсными веществами обусловлен, прежде всего, формированием новых упорядоченных структур макроцепей как результат полевого воздействия поверхности частиц наполнителя. Однако, как многообразие морфологии полимеров (аморфные, кристаллические, частично-кристаллические), так и многообразие форм углеродных 2D-структур (графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, многослойный графен) дает ясное понимание сложности сведения взаимодействий полимер– наночастица к единому механизму. Между тем такие исследования имеют не только теоретический, но и, несомненно, практический характер.

Цель работы заключается в исследовании влияния нанографенов на структуру и свойства аморфных полимеров.

Экспериментальная часть**Исходные материалы**

Полимер. В качестве объектов исследования использовали аморфный полиметилметакрилат (ПММА) с молекулярной массой $M = 8 \times 10^4$ [3].

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

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; rashidov.1943@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: voznar@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2019 г.

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

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

Во втором методе в данной работе использовались углеродные 2D-структуры, полученные карбонизацией природного полимера лигнина (КЛ) в условиях процесса СВС [4, 5].

Получение композиционных материалов

ПММА растворяли в БрБ и толуоле при температуре 80–90 °С, концентрация раствора составляла $C = 3–4$ %. Отдельно получали суспензии наночастиц углеродных частиц (НУЧ) в тех же растворителях. Полученная суспензия НУЧ при постоянном перемешивании добавлялась к раствору полимера. Концентрацию наночастиц меняли в пределах $C = 0,1–5$ %. Окончательно, гомогенизацию растворов производили с УЗ озвучиванием в течение 20 мин (Прибор УЗ-0,25 с частотой 250 кГц). Далее при температуре 90° 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 течение 4 часов. Сформированные пленки композиционного материала имели толщину пленки 15–30 мкм.

Структуру образцов изучали на дифрактометрах ДРОН-2 и КРМ-1 с использованием медного излучения, фильтрованного никелем. Состояние поверхности образцов и распределение наночастиц наполнителей исследовали

на микроскопе МИН-8; термограммы композитов получали на установке DSC 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.

Анализ, результаты и обсуждение

С целью правильной и однозначной характеристики результатов работы необходимо уточнить некоторые понятия. Так, под графеном следует понимать слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp^2 -связями в гексагональную двухмерную (2D) решетку. Наличие нативной структуры, формирующий графеновый лист, непротиворечиво позволяет рассматривать его как специфическую макромолекулу. Соответственно, как и любая макромолекула, графен обладает уникальными параметрами. Однако каждый конечный ансамбль макромолекул, нивелируя свойства отдельной макромолекулы, имеет собственный комплекс свойств, присущих именно этому ансамблю. Это в полной мере относится к многослойному графену, ансамбль частиц которого, в общем случае, включает случайный набор возможных макромолекулярных и надмолекулярных структур (число слоев графена в частице, упорядоченность графена в стэке).

Рентгеноструктурный анализ углеродных 2D-структур

Для характеристики частиц порошка, полученного карбонизацией лигнина (КЛ), мы применили методику рентгенографии, дающую наиболее информативную картину о структуре углеродных частиц. На рис. 1 приведена широкоуголовая рентгенограмма (ШР) частиц КЛ. На ШР частиц КЛ 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° . 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).

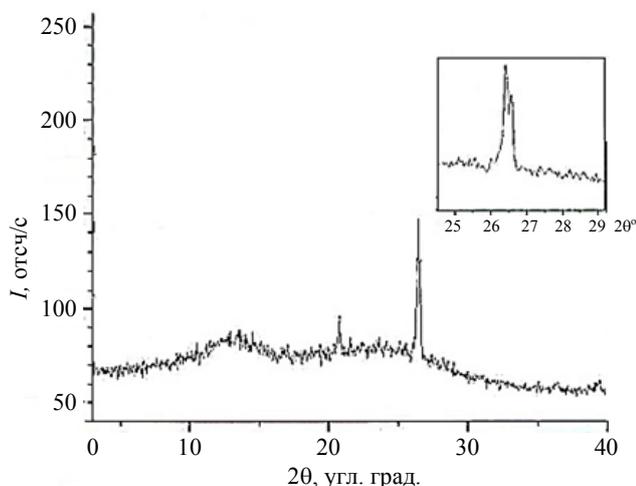


Рис. 1. Широкоугольная рентгенограмма частиц карбонизированного в процессе СВС лигнина. На врезке показаны кристаллические рефлексы на углах (дублет) $2\theta = 26,5^\circ$ и $26,6^\circ$.

Такая форма дифрактограмм характерна для частиц многослойного графена [6-8]. Появление дублета кристаллического рефлексов на угле $2\theta = 26,5^\circ$ и $26,6^\circ$ мы можем связать с

терминальными кислородсодержащими группами – образованием графеноксидов.

Электронные микрофотографии порошка КЛ представлены на рис. 2, а, б. Как можно заключить из данных рис. 2, частицы КЛ представляют собой объемно-плоскостные частицы с явно выраженной иерархической организацией. Так, можно выделить нативные частицы (~25 нм), которые формируют 2D-макрочастицу (рис. 2, б). Последние, как показывают данные рамановского рассеяния, в свою очередь формируют стэки 2D-макрочастиц (2–5 слоев) [9].

Обобщая полученные экспериментальные данные, непротиворечиво можно заключить, что карбонизация лигнина в условиях процесса СВС приводит к формированию многослойных графеновых структур – графеновых нанопластин (GNP) по принятой в современной литературе терминологии. В пользу этого вывода также свидетельствуют определенные нами значения удельной поверхности частиц порошка КЛ ($S = 270 \text{ м}^2/\text{г}$) и его плотности ($\rho = 1,910 \text{ г}/\text{см}^3$), что также хорошо совпадает с литературными данными для графена [10].

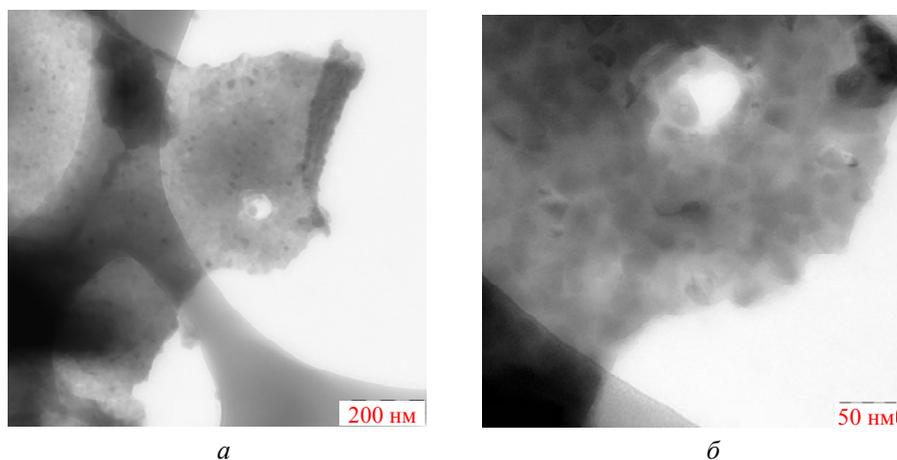


Рис. 2. Микрофотографии частиц КЛ. а – масштаб 200 нм; б – 50 нм.

Рентгеноструктурный анализ наполненных образцов ПММА

Визуальные и оптические исследования показали, что исходные образцы ПММА и композитов ПММА + ГО при малых содержаниях $C = 0-1 \%$ были светлыми и прозрачными. С ростом концентрации наночастиц в интервале $C \geq 1-5 \%$ цвет образцов изменяется до светлосерого, на поверхности и в объеме

композитов наблюдается возникновение точечных кластеров.

Рентгенографические исследования на широких углах рассеяния показали, что с ростом концентрации наночастиц наблюдаются довольно слабые и широкие отражения в области углов рассеяния $2\theta = 6^\circ-40^\circ$, на их фоне рефлексы от наночастиц не появляются [3].

На малоугловых рентгенограммах (МР) наблюдается рост интенсивности диффузного рассеяния (см. рис. 3 и 4) с увеличением содержания наночастиц, причем интенсивность рассеяния от образца 1 (рис. 4) превышает рассеяние от образца 2 (рис. 3). Они свидетельствуют о некотором возрастании концентрации микронеоднородностей типа пор в

структуре при неизменности размеров наночастиц (см. табл. 1).

Внедрение графенов в ПММА приводит к неоднотипным изменениям в их структуре и физических свойствах [2, 3]. Об этом свидетельствуют результаты механических и тепловых испытаний композитов ПММА, которые приведены в табл. 2 и 3.

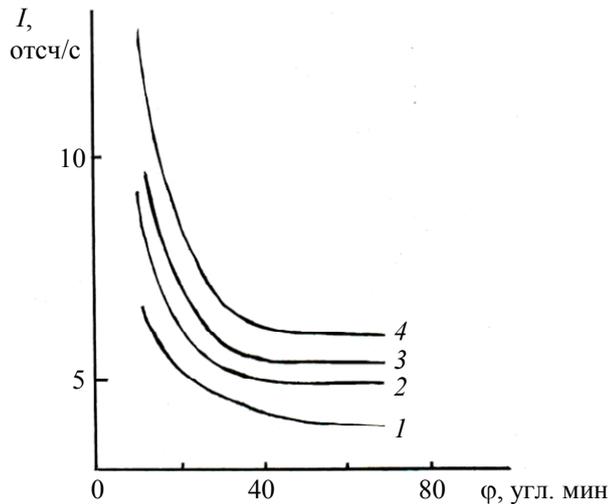


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы композитов ПММА+ГО из лигнина при разных концентрациях наночастиц. 1 – ПММА, исх. $C = 0$; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3 % ГО.

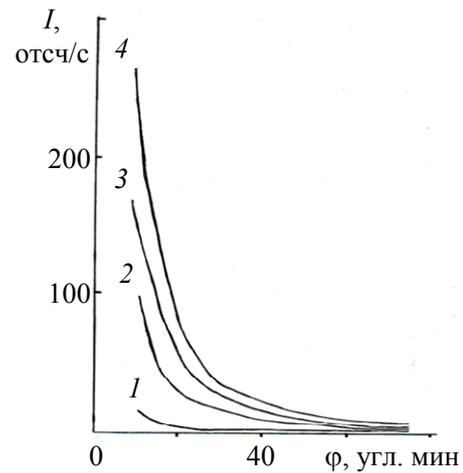


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы композитов ПММА+ГО из обл. МУНТ с $D = 10^4$ Мрад.) при разных концентрациях наночастиц. 1 – ПММА, исх. $C = 0$; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5 % ГО.

Таблица 1

Размеры частиц графеноксидов в нанокompозитах

№ п/п	Композит	R_g , нм, радиус инерции
1	ПММА + 0,5 % КЛ	2–2,5
2	ПММА + 1 % КЛ	2–2,5
3	ПММА + 3 % КЛ	2–2,5
4	ПММА + 1 % ГнТ	2–2,5
5	ПММА + 3 % ГнТ	2–2,5
6	ПММА + 5 % ГнТ	2–2,5

Таблица 2

Тепловые и механические свойства образца 1 (ПММА + ГнТ, $D = 10^4$ Мрад)

	σ_p , МПа	ε_p , %	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C
ПММА (исх)	38	4	80	120	180
ПММА + 0,5 % ГнТ	32	2	81	122	200
ПММА + 1 % ГнТ	32	2	82	122,5	–
ПММА + 3 % ГнТ	30	2	82	127	–

Как видно из табл. 2, с ростом содержания наночастиц в пределах $C = 0–3$ % в композитах (образцы 1) происходит некоторое уменьшение разрывной прочности σ_p при снижении деформи-

руемости ε_p , а в образцах 2 (табл. 3) наблюдается рост σ_p на 25 % и падение ε_p с 6,5 % до 1,5 %, что, по-видимому, связано с возникновением межчастичных сшивок и дефектов типа пор.

Результаты термографических исследований приведены в табл. 2 и 3. На термограмме исходного ПММА наблюдаются пики-изломы при температурах $T_1 = 80^\circ$, $T_2 = 120\text{--}122^\circ$ и $T_3 = 180\text{--}200^\circ$ [2]: T_1 – соответствует температуре стеклования или размягчения, T_2 – температуре перехода в высокоэластическое состояние, T_3 – температуре начала разложения ПММА. С ростом концентрации наночастиц в интервале $C = 0\text{--}3\%$ проявляется тенденция некоторого возрастания T_1 на 2° , температуры перехода T_2 на 7° и постепенное исчезновение T_3 (см. табл. 2 и 3).

Изменения концентрационных зависимостей $T_1(c)$ и $T_2(c)$ свидетельствуют об уменьшении подвижности цепных молекул матрицы, а также об изменении физического состояния аморфных областей, а $T_3(c)$ – показывает смещение температуры начала разложения композита в сторону более высоких температур. В этом, по-видимому, проявляется стабилизирующая роль наполнителя в композите.

Таким образом, внедрение наночастиц (нанографеноксидов) в аморфные полимеры сопровождается изменениями в их структуре, механических и тепловых свойствах.

Таблица 3

Тепловые и механические свойства образца 2 (ПММА + ГО из лигнина)

	σ_p , МПа	ϵ_p , %	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C
ПММА (исх)	40	6,5	80	120	180
ПММА + 0,5 % ГО	42	4,5	82	122	200
ПММА + 1 % ГО	45	2,0	82	122,5	–
ПММА + 3 % ГО	50	1,5	82	127	–

Заключение

Исследованиями установлено, что с увеличением концентрации наночастиц в полиметилметакрилате наблюдаются как неоднотипные, так и однотипные изменения механических и тепловых свойств, учет которых важен в практических технологиях. Такое поведение механических свойств нанокompозитов свидетельствует об изменении физического состояния аморфных областей полимера, образования межцепных сшивок и дефектов структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cadek M., Coleman J. N., Barron V., Hedicke K., Blau W. J. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 5123.
2. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W. // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 6515.
3. Туйчиев Ш., Рашидов Д. Структура и свойства полимерных нанокompозитов. – Душанбе: Эр-Граф, 2018.

4. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. – М.: Черноголовка, 2000.
5. Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Yu., Otvalko Ja. A., Gorelova E. V., Zabelina A. N. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. Vol. 9. No. 1. P. 125.
6. Stobinskiab L., Lesiak B., Malolepszyz A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemekd J., Jiricekd P., Bieloshapkad I. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2014. Vol. 195. P. 145.
7. Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanithi Murali, Rodney S. Ruoff // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 3019.
8. 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.
9. Voznyakovskii A. P., Savkin D. I., Kalinin A. V., Shugalei I. V., Krutov S. M., Mazur A. S. // Russian Journal of General Chemistry. 2016. Vol. 86. No. 13. P. 3008.
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.

Effect of nanographenoxides on the structure and properties of amorphous polymers

Sh. Tuichiev¹, D. Rashidov¹, S. Kh. Tabarov¹, and A. P. Voznyakovskiy²

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

² S. V. Lebedev NIISK, RAS

1 Gapsal'skaya st., St. Petersburg, 198035, Russia

E-mail: voznap@mail.ru

Received April 15, 2019

In this work, the effect of nanographin oxide obtained from multi-wall irradiated with gamma radiation and from natural lignin using the method of self-expanding high-temperature synthesis on the structure and properties of polymethyl methacrylate was studied. It is shown that the introduction of nanographenoxides into polymethyl methacrylate is accompanied by changes in the structure, mechanical and thermal properties of the samples.

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

REFERENCES

1. M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. J. Blau, Appl. Phys. Lett. **81**, 5123 (2002).
2. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, Macromolecules **43**, 6515 (2010).
3. Sh. Tuichiev and D. Rashidov, Structure and properties of polymer nanocomposites (Dushanbe, Er-Graf, 2018) [in Russian].
4. A. G. Merzhanov, Solidflaming Combustion (Moscow, Chernogolovka, 2000) [in Russian].
5. A. P. Voznyakovskii, A. Yu. Neverovskaya, Ja. A. Otvalko, E. V. Gorelova, and A. N. Zabelina, Nanosystems: physics, chemistry, mathematics **9** (1), 125 (2018).
6. L. Stobinskiab, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz1, B. Mierzwa, J. Zemekd, P. Jiricekd, and I. Bieloshapkad, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195**, 145 (2014).
7. Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, Rodney S. Ruoff, Carbon **49**, 3019 (2011).
8. 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).
9. A. P. Voznyakovskii, D. I. Savkin, A. V. Kalinin, I. V. Shugalei, S. M. Krutov, and A. S. Mazur, Russian Journal of General Chemistry **86** (13), 3008 (2016).
10. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D., K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, and R. S. Ruoff, Carbon **45** (7), 1558 (2007).