

Синтез и микромеханические свойства полимерных нанокомпозитов на основе оксида графена

А.В. Русакова¹, Л.С. Фоменко¹, С.В. Лубенец¹, А.В. Долбин¹, Н.А. Винников¹,
Р.М. Баснукаева¹, М.В. Хлыстюк¹, А.В. Близнюк²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: rusakova@ilt.kharkov.ua

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61102, Украина

Статья поступила в редакцию 9 октября 2019 г., опубликована онлайн 27 января 2020 г.

Изучено влияние небольших (≤ 1 вес. %) добавок термически восстановленного оксида графена на микротвердость и кинетику микровдавливания в полимерах двух типов: полистироле (термопласт, имеющий температуру стеклования $T_g \approx 373$ К) и полиэфирной смоле (реактопласт, $T_g \approx 300$ К). Ползучесть нанокомпозитов под индентором при комнатной температуре описана в рамках реологической трехэлементной модели Кельвина–Фойгта; определены параметры модели и влияние на них оксида графена. В нанокомпозите полистирол–0,3 вес. % оксида графена нерелаксированный, релаксированный модули упругости и модуль, характеризующий высокоэластическую деформацию, увеличились соответственно на 11, 40 и 87% по сравнению с исходным полистиролом; при этом рост микротвердости составил 38 и 45% для разных серий образцов. Полученные результаты указывают на то, что присутствие оксида графена в нанокомпозите сильно ограничивает подвижность молекулярных сегментов. Добавка 0,3 вес. % оксида графена в полиэфирную смолу сопровождалась повышением температуры механического стеклования смолы не менее чем на 5 К. Это привело к изменению релаксационного состояния данного полимера: в то время как при комнатной температуре полиэфирная смола находится в состоянии эластомера, нанокомпозит полиэфирная смола–0,3 вес. % оксида графена проявляет свойства стекла. В нанокомпозитах полиэфирная смола–стеклоткань–оксид графена с концентрацией 0,5 и 1 вес. % оксида графена рост микротвердости при комнатной температуре составил 20 и 80% соответственно по сравнению с микротвердостью композита полиэфирная смола–стеклоткань. В интервале 77–298 К получены температурные зависимости микротвердости нанокомпозитов с полиэфирной матрицей; выявлены области температур, в которых микродеформация композитов имеет обратимый характер, что связывается с формированием крейзов с пониженной температурой стеклования.

Ключевые слова: нанокомпозиты, полистирол, полиэфирная смола, оксид графена, микроиндентирование, низкие температуры.

1. Введение

Нанокомпозиты представляют собой многокомпонентные, чаще всего твердые материалы, в которых один из компонентов (наполнитель), по крайней мере, в одном измерении имеет размеры, не превышающие 100 нм [1]. Благодаря своей структуре и уникальным характеристикам наполнителей нанокомпозиты обладают превосходными физико-химическими свойствами и могут быть с успехом использованы в аэрокосмической и автомобильной отраслях, в медицине, производ-

стве электроники и новых материалов. В связи с этим нанокомпозиты рассматриваются как новый чрезвычайно перспективный вид наноматериалов.

Особенно востребованными оказались полимерные нанокомпозиты, где в качестве матрицы используют такие полимеры, как полипропилен, полиэтилен, полистирол, полиамид, эпоксидные и полиэфирные смолы; нанонаполнителями выступают частицы оксидов алюминия и титана, углеродные и кремниевые нанотрубки и волокна. Нанокомпозиты отличаются от обычных полимерных композитных материалов меньшим удельным

весом, большей ударопрочностью и износостойкостью, а также хорошим сопротивлением химическим воздействиям.

Эффективное улучшение упругих и прочностных свойств нанокompозитов достигается за счет повышенных механических характеристик упрочняющих включений (наночастиц), высоких значений удельной поверхности, т.е. отношения поверхности к объему наночастиц, однородного распределения наночастиц в матрице и полной совместимости основного материала и добавляемых наночастиц [2–4]. Высокая адгезионная прочность в системе полимерная матрица–наночастица в значительной степени определяет эксплуатационные характеристики нанокompозита. И наконец, желательными являются минимальные затраты на получение нанокompозитов. Одновременное выполнение всех перечисленных условий является сложной задачей, поэтому производство нанокompозитов представляет собой высокотехнологический процесс и требует серьезных научных исследований. Хотя в рассматриваемой области достигнуты впечатляющие результаты, разработка прочных, износостойких и рентабельных нанокompозитов с полимерной матрицей для текущих и будущих технологий является еще нерешенной проблемой [3].

Особое место в создании новых нанокompозитных материалов занимает графен [5]. Было показано, что совершенные графеновые мембраны обладают исключительной прочностью ~ 130 ГПа и высоким значением модуля Юнга ~ 1 ТПа [6]. Поэтому графен и его модификация, оксид графена (ОГ), широко применяются в качестве упрочняющих структурных элементов при изготовлении полимерных нанокompозитов; они существенно улучшают свойства матрицы при очень низком содержании наполнителя. Хотя исходные графеновые нанолиты стремятся к агломерации, их окисление и/или химическая функционализация эффективно обеспечивают как однородное диспергирование включений графена, так и сильные связи между такими включениями и полимерной матрицей [3].

Основные механические характеристики графена (модуль Юнга, предел прочности) [6] сопоставимы с соответствующими характеристиками углеродных нанотрубок (УНТ) [7]. Поэтому преимущества тех или иных наночастиц с точки зрения упрочняющего эффекта при введении в полимерную матрицу определяются, по-видимому, конкретным типом полимера. Кроме того, различия в упрочняющей способности УНТ и пластин графена могут быть связаны с отличиями в форме, соотношении геометрических размеров и дисперсности наночастиц в матрице [8]. Было установлено [9], что добавление графена в эпоксидную матрицу приводит к гораздо более сильному увеличению жесткости и прочности материала, чем введение в матрицу УНТ. Это происходит за счет более эффективного проникновения графена в структуру матрицы.

Заметное увеличение механических характеристик (модуля упругости, предела вынужденной эластичности и предела прочности) имело место при упрочнении полиамида как углеродными нанотрубками, так и пластинками графена [8]. Максимальный рост предела вынужденной эластичности и предела прочности наблюдали при концентрации нанотрубок, равной 0,1 вес. %. В то же время установлено значительное увеличение модуля упругости (на 400%) при введении в полиамид пластин графена в количестве 0,5 вес. %.

Известно, что даже при низком уровне напряжений полимеры подвержены ползучести, что существенно ограничивает их долговременное практическое использование. Поэтому при создании полимерных нанокompозитов важным является не только увеличение механических характеристик, но и повышение сопротивления материала ползучести. Научные исследования в этом направлении немногочисленны, особенно это касается изучения кинетики процесса деформации в нанокompозитах на основе ОГ [10].

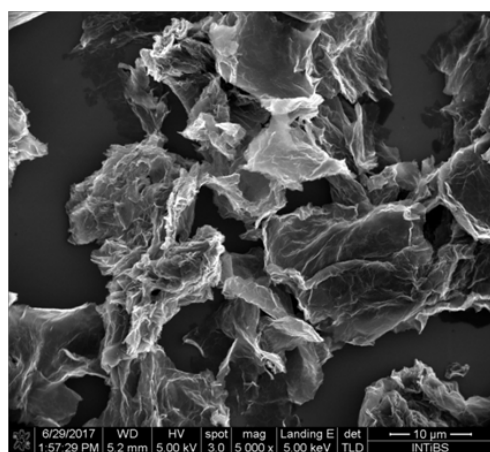
В настоящей работе исследовано влияние небольших добавок ОГ на микромеханические свойства полимеров двух типов — термопласта и реактопласта: полистирола (ПС) и полиэфирной смолы (ПЭС) соответственно. Эксперименты по индентированию проведены в интервале температур 77–298 К с использованием пирамиды Виккерса. Изучена кинетика процесса микровдавливания для нанокompозитов ПС–ОГ и ПЭС–ОГ при комнатной температуре, а также температурная зависимость микротвердости нанокompозитов ПЭС–ОГ и ПЭС–стекло–ткань–ОГ с разной концентрацией ОГ.

2. Методика эксперимента

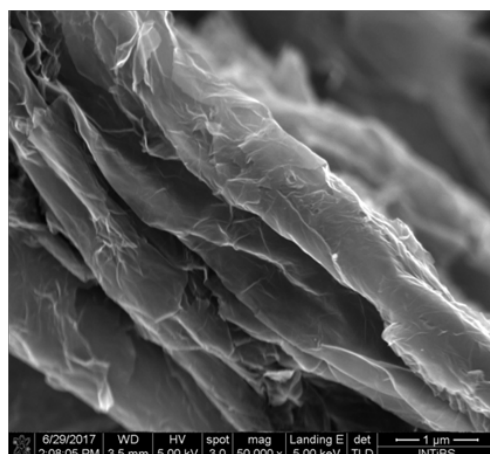
2.1. Получение оксида графена

Химический синтез ОГ включал следующие стадии: 1) получение оксида графита модифицированным методом Хаммерса; в качестве исходного сырья использован графитовый порошок ГСМ-2 (содержание углерода не менее 99,5%), в качестве окислителей — H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 ; 2) получение ОГ путем эксфолиации оксида графита; для этого смесь оксид графита/вода перемешивали в течение длительного времени; 3) дальнейшая эксфолиация в результате испарения интеркалированной между углеродными слоями воды и восстановление ОГ путем термического нагрева в вакууме до 300 °С.

Структура и морфология полученного ОГ были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). На рис. 1 видно, что полученный в результате термической эксфолиации продукт содержит конгломераты размером 10–20 мкм, состоящие из 1–5 плоскостей ОГ, расстояния между графеновыми плоскостями в таких конгломератах могут достигать 0,2–0,5 мкм.



(а)



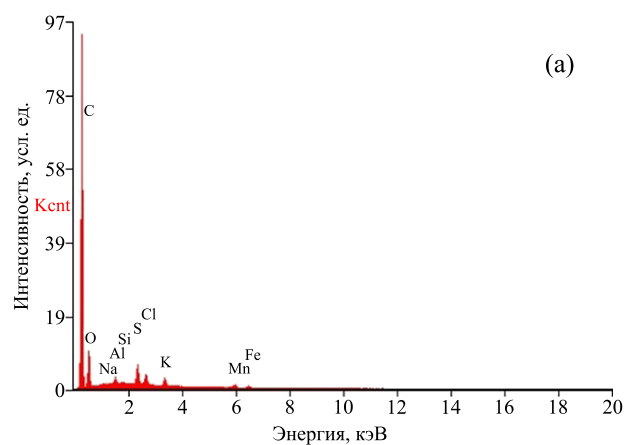
(б)

Рис. 1. СЭМ изображение образца ОГ.

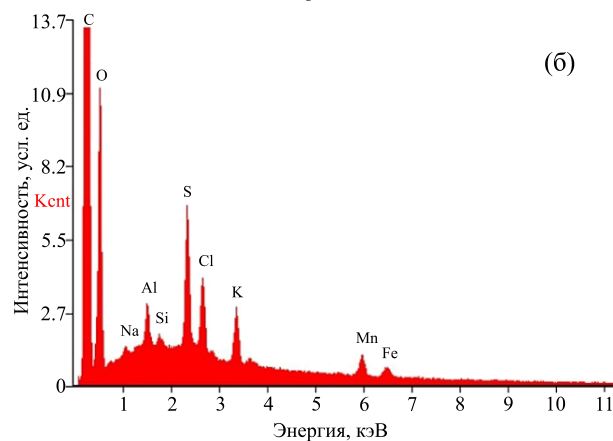
Элементный состав образцов был определен при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), иницируемой электронным пучком сканирующего электронного микроскопа (рис. 2). Результаты анализа EDS спектров показали, что образцы ОГ состоят в основном из углерода и кислорода (см. табл. 1). Кроме того, зафиксированы небольшие количества натрия, алюминия, кремния, серы, хлора, калия, марганца и железа. Погрешность EDS измерений элементного состава не превышала 10–20%.

Таблица 1. Химический состав образца оксида графена

Элемент	вес. %	ат. %
C	76,45	83,64
O	17,08	14,02
Na	0,17	0,10
Al	0,51	0,25
Si	0,10	0,05
S	1,91	0,78
Cl	1,21	0,45
K	1,00	0,34
Mn	1,04	0,25
Fe	0,53	0,13



(а)



(б)

Рис. 2. EDS спектр: (а) общий вид, (б) крупным планом.

2.2. Получение нанокомпозитов

В качестве полимерной матрицы в данной работе были использованы ПС, аморфный линейный термопласт с температурой стеклования T_g около 373 К, и реактопласт ПЭС с T_g вблизи комнатной температуры. Для получения нанокомпозитов ОГ был диспергирован при помощи ультразвуковой ванны в жидком стироле/растворе полиэфирной смолы в стироле с добавлением толуола (для уменьшения вязкости) и пероксида бензоила (в качестве инициатора реакции). Для полимеризации нанокомпозита смесь выливали на стекло или в специальную форму. Толщина полученных пластин составляла 1–5 мм. Кроме двухкомпонентных нанокомпозитов (полимерная матрица–ОГ), были приготовлены также нанокомпозиты ПЭС–СТ–ОГ, в которых в качестве упрочняющего компонента, кроме ОГ, была использована стеклоткань (СТ). Состав приготовленных нанокомпозитов указан в табл. 2 и 4.

2.3. Измерение микротвердости

При комнатной температуре микротвердость нанокомпозитов и чистых полимеров измеряли на стандартном твердомере ПМТ-3 в среде атмосферного воздуха. В интервале температур 77–298 К эксперименты проводили на специальном низкотемпературном устройстве со свободно подвешенной пирамидой Виккерса [11,12];

при $T = 77$ К образец находился в среде жидкого азота, а при более высоких температурах — в среде охлажденного газообразного азота. Измерения отпечатков индентора проводили после отогрева образца до комнатной температуры. Нагрузку на индентор изменяли в пределах 0,01–0,3 Н. Время нагружения t составляло от 1 с до 1 ч. Величину микротвердости по Виккерсу рассчитывали по формуле $H_V = 1,854 \frac{P}{d^2}$, где P — величина нагрузки на индентор, d — длина диагонали отпечатка индентора.

3. Результаты экспериментов

3.1. Выбор оптимальной нагрузки на индентор

Для всех изученных композитов получены зависимости микротвердости от величины нагрузки на индентор (глубины внедрения индентора); типичные зависимости $H_V(P)$ приведены на рис. 3. Видно, что для всех зависимостей характерным является увеличение микротвердости в области малых нагрузок и асимптотическое приближение H_V к постоянным значениям с ростом нагрузки. Вид $H_V(P)$ при малых P зависит от материала: для ПЭС–0,3 вес. % ОГ и исходного ПЭС [13] (кривые 1 и 2) с уменьшением нагрузки микротвердость увеличивается в 2–2,5 раза, а для ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ не более чем 25% (кривая 3). Слабое изменение H_V наблюдается при нагрузках $P \geq 0,03$ –0,07 Н (в зависимости от материала). Эти нагрузки были выбраны как оптимальные для дальнейших измерений.

Рост микротвердости при понижении нагрузки на индентор в области малых нагрузок (размерный эффект при индентировании) — характерное явление для большинства твердых тел. В полимерах этот эффект часто связывают с неоднородностью поверхностного

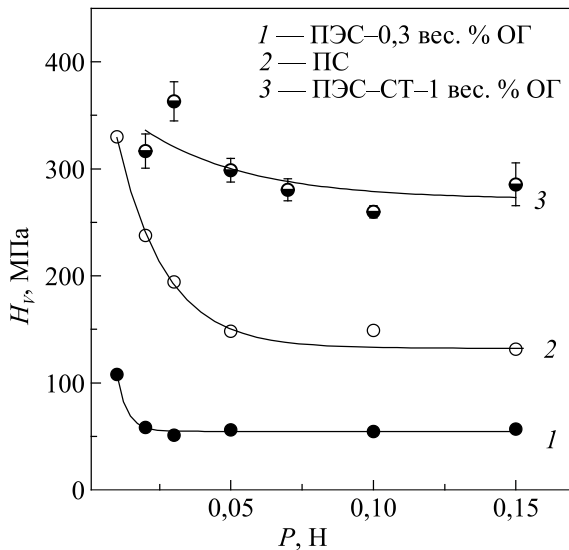


Рис. 3. Зависимости микротвердости H_V от нагрузки P на индентор для нанокомпозитов ПЭС–0,3 вес. % ОГ и ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ (кривые 1 и 3 соответственно), а также исходного ПЭС (кривая 2 [13]). $T = 295$ К, $t = 10$ с.

слоя образцов [14]. В нашем случае эта неоднородность может быть вызвана механической обработкой поверхности перед индентированием; степень неоднородности определяется, очевидно, индивидуальными свойствами конкретного композита. Подробнее о причинах размерного эффекта в кристаллических твердых телах и аморфных полимерах см. в [13,14].

3.2. Влияние ОГ на микромеханические свойства нанокомпозитов

Измерения показали, что введение в полистирольную матрицу ОГ в количестве 0,3 вес. % приводит к увеличению средней микротвердости \bar{H}_V на 38 и 45% для разных серий приготовления нанокомпозита (табл. 2).

Таблица 2. Средние значения микротвердости пластин исходного ПЭС [13] и нанокомпозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ

Материал	Средняя микротвердость \bar{H}_V , МПа	
	1 серия образцов, $h = 2$ мм	2 серия образцов, $h = 1$ мм
ПЭС	$136,8 \pm 5,08$ ($N = 23$)	$129,8 \pm 1,9$ ($N = 10$)
ПЭС–0,3 вес. % ОГ	$198,8 \pm 10,7$ ($N = 15$)	$179,5 \pm 2,4$ ($N = 10$)

Примечание: N — объем выборки; $P = 0,1$ Н, $t = 10$ с, h — толщина пластины.

Установлено качественное отличие механических свойств нанокомпозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ и исходной ПЭС, которое заключалось в том, что при комнатной температуре исходная ПЭС проявляла свойства эластомера — отпечатки индентора полностью исчезали при снятии нагрузки, в то время как нанокомпозит находился в стеклообразном состоянии — отпечатки сохранялись.

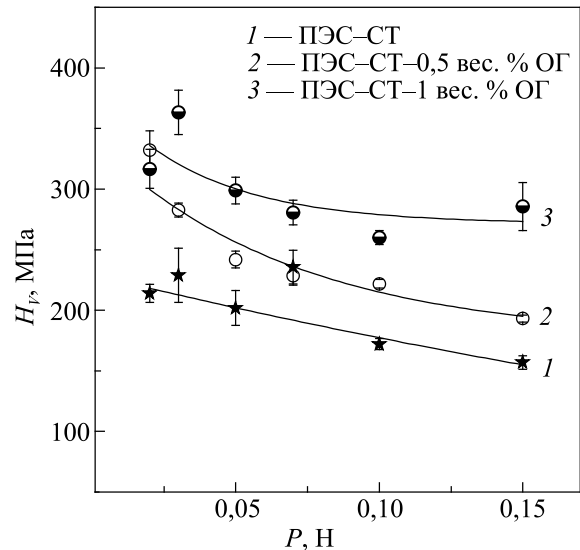


Рис. 4. Зависимости микротвердости от нагрузки на индентор: для ПЭС–СТ (1), ПЭС–СТ–0,5 вес. % ОГ (2), ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ, $T = 295$ К, $t = 10$ с (3).

Введение ОГ в композит ПЭС–СТ приводило к его упрочнению, которое фиксировалось во всем интервале нагрузок на индентор (рис. 4). При комнатной температуре и оптимальной нагрузке 0,15 Н увеличение микротвердости составило 20 и 80% при добавке 0,5 и 1 вес. % ОГ соответственно.

3.3. Влияние времени нагружения

Для двух нанокompозитов ПС–0,3 вес. % ОГ и ПЭС–0,3 вес. % ОГ была изучена кинетика процесса микровдавливания. Зависимости размера отпечатка от времени нагружения для этих композитов показаны на рис. 5. На рис. 5(а) для сравнения также приведена кривая 1 для исходного ПС [13]. Экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью вида

$$d^2(t) = P \left[A_0 - A_1 \exp(-t / \tau^*) \right], \quad (1)$$

где A_0 , A_1 и τ^* — параметры аппроксимации, значения которых приведены в табл. 3.

3.4. Температурная зависимость микротвердости нанокompозитов. Обратимость микродеформации при пониженных температурах

Влияние температуры на микротвердость нанокompозитов с матрицей ПЭС изучали в интервале температур 77–298 К. На рис. 6 приведены температурные зависимости микротвердости для образцов ПЭС–0,3 вес. % ОГ (а), ПЭС–СТ–0,5 вес. % ОГ и ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ (б).

Микротвердость нанокompозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ удалось измерить во всем исследованном интервале температур $T = 77–288$ К. Однако в случае ПЭС–СТ–0,5 вес. % ОГ и ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ при $T \leq 237,5$ К и 189 К соответственно была обнаружена обратимость деформации: при отогреве до комнатной температуры отпечатки индентора полностью исчезали. Обратимость деформации при индентировании образцов в указанных интервалах температур связана, по-видимому, с формированием при низкотемпературном локальном нагружении крейзов (фибрилярно-пористых наноструктур), температура стеклования которых может быть существенно ниже, чем у блочного полимера. Поскольку в

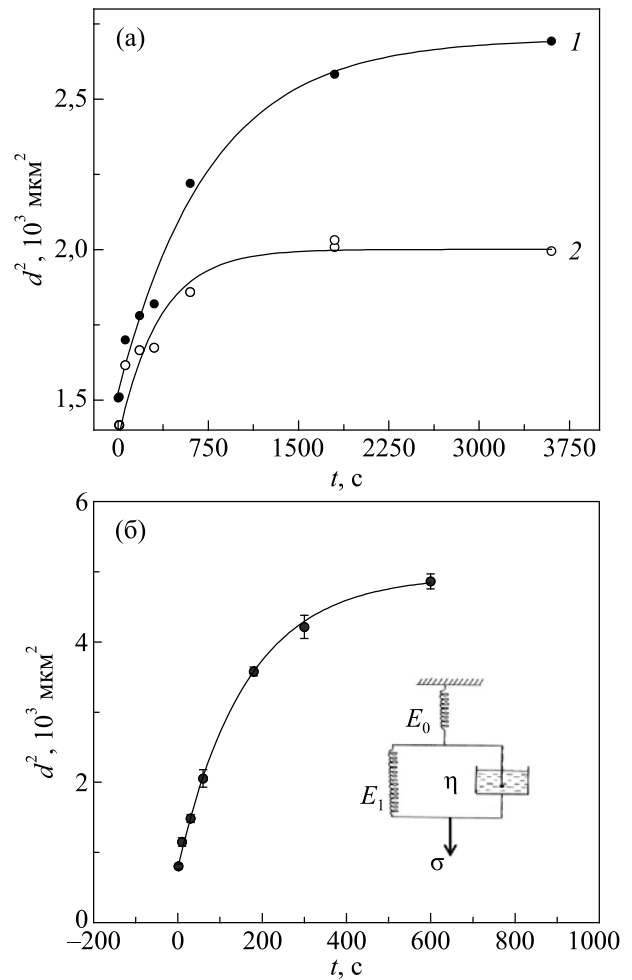


Рис. 5. Зависимость квадрата диагонали отпечатков индентора от времени приложения нагрузки для ПС (1) и нанокompозита ПС–ОГ (2), $P = 0,1$ Н, $T = 293$ К (а) и нанокompозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ, $P = 0,05$ Н, $T = 286$ К. На вставке приведена реологическая трехэлементная модель Кельвина–Фойгта (б).

нанокompозите ПЭС–0,3 вес. % ОГ данный эффект не наблюдался, можно предположить, что наличие стеклоткани способствует протеканию деформации путем крейзинга. Влияние ОГ сводилось к понижению предельной температуры, ниже которой наблюдался эффект обратимости деформации. Температурные интер-

Таблица 3. Значения параметров аппроксимации в выражении (1), модулей упругости и молекулярно-кинетических параметров в реологической трехэлементной модели Кельвина–Фойгта для некоторых полимеров и нанокompозитов

Материал	ν	A_0 , мкм ² /Н	A_1 , мкм ² /Н	τ^* , с	E_0 , Па	E_1 , Па	E_∞ , Па	τ , с	U , эВ
ПС [13]	0,35	27000	11776	760	$1,8 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	866	0,83
ПС–ОГ	0,35	20006	6321	339	$2 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	386	0,81
ПЭС–ОГ	0,5	98908	82952	162	$1,5 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$	216	0,77
Эпоксидная смола [16]	0,5				$4 \cdot 10^9$	$14 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$		0,69

Примечание: ν — коэффициент Пуассона; E_0 и E_∞ — нерелаксированный и релаксированный модули Юнга; E_1 — модуль, характеризующий высокоэластическую деформацию; τ — время релаксации; U — энергия активации движения сегментов молекул.

валы формирования остаточных отпечатков при индентировании чистой ПЭС и композитов на ее основе указаны в табл. 4.

Таблица 4. Температурные интервалы формирования остаточных отпечатков при индентировании исходной ПЭС и композитов на ее основе

Материал	ΔT , К
ПЭС	эластомер при $T \geq 284,5$ К
ПЭС–0,3 вес. % ОГ	288–77
ПЭС–СТ	296–244
ПЭС–СТ–0,5 вес. % ОГ	295–237,5
ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ	298–189

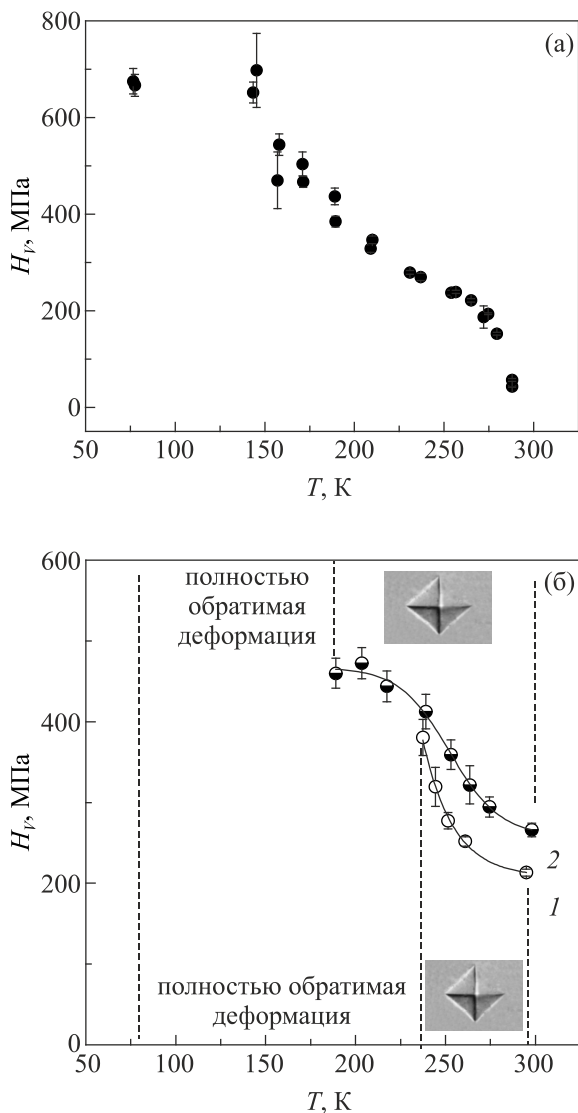


Рис. 6. Температурные зависимости микротвердости нанокомпозитов ПЭС–0,3 вес. % ОГ, $P = 0,1$ Н (а), ПЭС–СТ–0,5 вес. % ОГ (1), $P = 0,25$ Н и ПЭС–СТ–1 вес. % ОГ (2), $P = 0,25$ Н (б). $t = 10$ с.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Феноменологическое описание микродеформации полимеров

В данном разделе полученные экспериментальные результаты по кинетике внедрения индентора обсуждаются в рамках реологической трехэлементной модели Кельвина–Фойгта, которая часто используется при рассмотрении вязкоупругого поведения аморфных полимерных материалов, подвергаемых различным видам механических испытаний [13,15,16]. Схема данной модели представлена на вставке к рис. 5(б), параметры модели E_0 и E_1 имеют размерность модуля упругости, а роль третьего параметра играет коэффициент деформационной вязкости η или соответствующее ему время релаксации $\tau = \eta/E_1$.

В работе [15] описана микроползучесть вязкоупругого материала под жестким коническим индентором. Для пирамиды Виккерса диагональ отпечатка зависит от времени согласно следующему выражению [16]:

$$d^2(t) = P \frac{31,1(1-v^2)}{E^*(\tau^*, t)}, \quad (2)$$

где $\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau^*}}\right)$, а $\tau^* = (1-v^2)\tau$. Независимый от времени коэффициент Пуассона образца равен $\nu = 0,35$ для ПЭС, находящегося при комнатной температуре в стеклообразном состоянии [13]; для ПЭС с T_g вблизи комнатной температуры коэффициент $\nu = 0,5$ [17].

Параметры использованной модели имеют следующий физический смысл: упругая деформация материала в момент быстрого нагружения и после затухания ползучести описывается решением классической задачи Герца с двумя значениями модуля упругости — нерелаксированным E_0 и релаксированным E_∞ :

$$E_\infty = \frac{E_0 E_1}{E_0 + E_1}, \quad (3)$$

а модуль E_1 характеризует вклад в полную деформацию релаксационного процесса со временем релаксации τ .

Зависимость $d^2(t)$ в формуле (2) соответствует выражению (1), если параметры аппроксимации связаны с параметрами реологической модели соотношениями

$$\tau = \frac{\tau^*}{1-v^2}, \quad E_1 = \frac{31,1(1-v^2)}{A_1},$$

$$E_\infty = \frac{31,1(1-v^2)}{A_0}, \quad E_0 = \frac{31,1(1-v^2)}{A_0 - A_1}. \quad (4)$$

Соотношения (4) позволяют получить параметры реологической модели для изученных нанокомпозитов (см. табл. 3), используя значения A_0 , A_1 и τ^* , найденные при анализе кривых ползучести под индентором. Обратим

внимание, что для нанокompозита ПС–0,3 вес. % ОГ (стеклообразное состояние) значения модулей E_0 и E_1 близки между собой. Для нанокompозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ вблизи его температуры стеклования модуль E_1 , характеризующий высокоэластическую деформацию, примерно в 5 раз меньше, чем модуль E_0 , относящийся к чисто упругой деформации. Для эпоксидной смолы это отношение оказалось равным 30 [16].

Известно, что ползучесть полимера под индентором обусловлена термически активированным движением сегментов молекул. Время релаксации τ имеет характерную зависимость от температуры, соответствующую закону Аррениуса для скорости протекания термически активированных процессов:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{U}{kT}\right]. \quad (5)$$

Значение энергии активации U можно оценить из соотношения (5), воспользовавшись известным значением предэкспоненциального множителя $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-12}$ с [18]. Вычисленные значения энергии активации для изученных нанокompозитов приведены в табл. 3. Видно, что энергия активации для композита ПС–0,3 вес. % ОГ (стеклообразное состояние), как и следовало ожидать, выше, чем для композита ПЭС–0,3 вес. % ОГ (состояние, близкое к высокоэластическому). Самое низкое значение энергии активации наблюдалось в [16] для эпоксидной смолы, которая при комнатной температуре является эластомером. Данный результат указывает на хорошую корреляцию между энергией активации движения сегментов молекул в полимере/композите и его температурой стеклования.

4.2. О влиянии ОГ на параметры термоактивированной деформации при ползучести под индентором

Полученные в работе результаты, а также литературные данные (см. табл. 5) указывают на то, что добавление небольшого ($\leq 1\%$) количества нанонаполнителей, ОГ или УНТ, в полимерную матрицу существенно повышает механические характеристики полимера: модуль Юнга и предел прочности [19–22]. При этом, правда, наблюдается заметное (на 10–50%) снижение

предельной деформации до разрушения [19,24]. Значительный рост другой механической характеристики, микротвердости, был зафиксирован в нанокompозите ПС–1,5 вес. % одностенных УНТ [23]. Примерно такое же увеличение микротвердости (на 38 и 45%) мы наблюдали в настоящей работе, но при гораздо меньшей концентрации нанонаполнителя: 0,3 вес. % ОГ по сравнению с 1,5 вес. % одностенных УНТ [23], что указывает на большую эффективность ОГ в процессе упрочнения ПС.

Для анализа возможных причин роста микротвердости воспользуемся сведениями, приведенными в предыдущем разделе. Как было показано, измеряемая величина микротвердости H_V как исходных полимеров, так и нанокompозитов, однозначно определяется параметрами трехэлементной модели Кельвина–Фойгта, значения которых могут быть получены путем изучения кинетики процесса микровдавливания. Сопоставление вычисленных параметров модели для исходного полимера и нанокompозита позволяет указать, на какие из этих параметров и в какой мере влияет ОГ. Из данных табл. 3 видно, что введение 0,3 вес. % ОГ в исходный ПС привело к увеличению вычисленных в рамках модели Кельвина–Фойгта модулей упругости, главным образом, E_1 и E_∞ примерно на 87 и 40% соответственно; E_0 при этом увеличился на 11%. Согласно данным других авторов, рост модулей упругости, определяемых по начальному наклону деформационных кривых при растяжении нанокompозитов с постоянной скоростью, составил 30–60% при содержании ОГ в пределах 0,5–0,9 вес. % [19,20].

Для теоретической оценки модулей упругости композитов с низкой концентрацией наполнителя обычно используют следующие уравнения Хальпина–Тсая [25,26], полученные методами микромеханики для случайного и однонаправленного (параллельного действующей нагрузке) расположения листов ОГ:

$$E_{cr} = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\eta_T V_c}{1 - \eta_T V_c} \right],$$

$$E_{c||} = E_m \left[\frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} \right],$$

Таблица 5. Изменение механических характеристик при введении в полистирольную матрицу нанонаполнителей ОГ, одностенных (ОУНТ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) при комнатной температуре

Тип наполнителя и содержание	Увеличение модуля упругости	Увеличение предела прочности	Увеличение микротвердости	Ссылка
0,3 вес. % ОГ	–	–	38–45%	Наст. работа
0,5 вес. % ОГ	28,4%	27,8%	–	[19]
0,9 вес. % ОГ	57,2%	69,5%	–	[20]
0,06 вес. % ОУНТ	78%	82%	–	[21]
1 вес. % МУНТ	36–42%	25%	–	[22]
1,5 вес. % ОУНТ	–	–	38%	[23]

$$\eta_L = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+\xi}, \quad \eta_T = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+2},$$

$$\xi = \frac{2\alpha_g}{3} = \frac{2l_g}{3t_g},$$

где E_{cr} и $E_{c||}$ — модули Юнга нанокомпозита со случайным и однонаправленным расположением листов ОГ, E_g и E_m — модули Юнга ОГ и полимерной матрицы, α_g , l_g , t_g — аспектное отношение, длина и толщина листов ОГ, V_c — объемная доля ОГ в нанокомпозите.

Оценка отношения E_c/E_m для нанокомпозита ПС–ОГ при $V_c \approx 0,002$, что соответствует концентрации 0,3 вес. % ОГ, дает величину $E_c/E_m \approx 1,25$ для однонаправленного расположения листов ОГ и $E_c/E_m \approx 1,1$ для случайного расположения листов. При этом для плотности ПС и ОГ приняты значения: $\rho \approx 1,5$ и $2,2$ г/см³, а $E_m = 1,76$ ГПа, $E_g = 250$ ГПа. Оценка справедлива, по крайней мере, для ξ в диапазоне $\xi \approx (1-2) \cdot 10^3$ [19,26]. Наблюдавшийся нами рост модуля E_0 в модели Кельвина–Фойгта для нанокомпозита ПС–ОГ хорошо согласуется с вариантом случайного расположения листов ОГ в ПС. Поскольку мы не применяли никаких дополнительных мер для выстраивания листов ОГ, случайное расположение листов ОГ в композите является вполне ожидаемым.

Модуль E_1 в рассматриваемой модели Кельвина–Фойгта характеризует вынужденно эластическую деформацию в ПС, а его значительное увеличение (на 87%) при введении ОГ указывает на то, что подвижность молекулярных сегментов в нанокомпозите сильно ограничена по сравнению с исходным полимером. Полученный нами результат согласуется с наблюдавшимся подавлением ползучести в нанокомпозитах ПС–ОГ [10,27], которое авторы связывают с хорошей дисперсией ОГ в полимере и сильным взаимодействием листов ОГ с матрицей.

Значение энергии активации U термоактивированного движения молекулярных сегментов в нанокомпозите ПС–0,3 вес. % ОГ оказалось близким к значению энергии активации для исходного ПС [13]. Следует, однако, отметить, что для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, значение энергии активации — величина не постоянная, она является функцией приложенного напряжения ($U = U_0 - \gamma\sigma$) или микротвердости ($U = U_0 - \gamma H_V$), где U_0 — высота потенциального барьера (энергия активации при нулевом напряжении), а γ — величина активационного объема. Объективную информацию об изменении высоты потенциального барьера и температуры стеклования при введении ОГ несет величина U_0 . Именно величина U_0 , а не U , однозначно связанная с температурой стеклования полимера/композита, часто используется для оценки T_g [13]. К сожалению, в настоящей работе нам не удалось определить значение U_0 для нанокомпозита

ПС–0,3 вес. % ОГ, чтобы сопоставить его с величиной, вычисленной в [13] для исходного ПС. Поэтому на основании полученных данных о величине энергии активации U для ПС и композита ПС–0,3 вес. % ОГ мы не можем судить об изменении высоты потенциального барьера для движения молекулярных сегментов и температуры стеклования ПС при введении ОГ.

Однако влияние ОГ на величину T_g можно легко проследить по данным, полученным для нанокомпозита ПЭС–0,3% ОГ. Как уже отмечалось, комнатная температура для этого композита близка к температуре механического стеклования T_g , определяемой методом механических испытаний по обратимости деформации при индентировании. Об увеличении T_g при введении ОГ однозначно свидетельствует следующий факт: в то время как чистая ПЭС остается эластомером (при разгрузке отпечатки исчезают), по крайней мере, до $T \approx 284$ К ($T_g \leq 284$ К), нанокомпозит ПЭС–0,3 вес. % ОГ находится в состоянии стекла вплоть до $T \approx 289$ К, а возможно, и до более высокой температуры ($T_g \geq 289$ К). Таким образом, разность температур механического стеклования исходной ПЭС и нанокомпозита ПЭС–0,3 вес. % ОГ составляет не менее 5 К.

В заключение отметим, что присутствие нанонаполнителя в термопластах (ПС) приводит к модификации структуры и изменению динамики полимерных цепей за счет сильного межфазного взаимодействия на границе нанонаполнитель–матрица, что сопровождается улучшением механических характеристик. В случае терморезактивных полимеров (ПЭС) изменение макроскопических свойств обусловлено появлением дополнительных узлов пространственной сетки за счет сильного взаимодействия между наполнителем и матрицей.

Выводы

1. Нанокомпозиты ПС–ОГ и ПЭС–ОГ были приготовлены с помощью ультразвукового диспергирования оксида графена в жидком стироле/растворе полиэфирной смолы в стироле. Механические свойства нанокомпозитов исследовали методом микроиндентирования в интервале температур 77–298 К.

2. При комнатной температуре изучена кинетика процесса микроиндентирования в нанокомпозитах ПС–0,3 вес. % ОГ и ПЭС–0,3 вес. % ОГ. Показано, что ползучесть нанокомпозитов под индентором может быть описана в рамках реологической трехэлементной модели Кельвина–Фойгта. Определены параметры модели: время релаксации, энергия активации, нерелаксированный E_0 и релаксированный E_∞ модули Юнга и модуль E_1 , характеризующий высокоэластическую деформацию.

3. Установлено влияние ОГ на указанные модули в модели Кельвина–Фойгта нанокомпозита ПС–0,3 вес. % ОГ: по сравнению с исходным ПС модули нанокомпозита E_0 , E_1 и E_∞ увеличились соответственно на 11, 80

и 40%. Таким образом, максимальное влияние ОГ наблюдалось на модуль, характеризующий вынужденно эластическую деформацию. При этом увеличение микротвердости составило 38 и 45% для разных серий приготовления композита.

4. При комнатной температуре зафиксировано изменение релаксационного состояния ПЭС при добавлении в нее 0,3 вес. % ОГ, а именно, переход ПЭС из состояния эластомера (отпечатки индентора исчезали при снятии нагрузки) в стеклообразное состояние (отпечатки сохранялись).

5. При разных величинах нагрузки на индентор изучено влияние ОГ на микротвердость нанокомпозитов ПЭС–СТ–ОГ (СТ — стеклоткань). При оптимальной нагрузке $P = 0,15$ Н рост микротвердости составил 20 и 80% от микротвердости ПЭС–СТ при содержании ОГ 0,5 и 1% соответственно.

6. В интервале 77–298 К изучено влияние температуры на микротвердость нанокомпозитов ПЭС–0,3 вес. % ОГ и ПЭС–СТ–ОГ. Для каждого композита ПЭС–СТ и ПЭС–СТ–ОГ выявлена своя температура перехода к обратимой деформации: отпечатки индентора, нанесенные при более низких температурах, исчезали после нагрева образца до комнатной температуры. Предполагаемой причиной обратимости является протекание локализованной деформации в композите путем крейзинга — формирования фибриллярно-пористых наноструктур с пониженными температурами стеклования.

Авторы выражают благодарность В.Д. Нацкику за интерес к работе и полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке со стороны Национальной академии наук Украины (проект 0118U100347).

1. L.S. Schadler. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites, in: *Nanocomposite Science and Technology*, P.M. Ajayan, L.S. Schadler, and P.V. Braun (eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG (2003), p. 77.
2. D.W. Schaefer and R.S. Justice, *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
3. I.A. Ovid'ko, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **34**, 19 (2013).
4. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, and J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1350 (2010).
5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
6. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
7. M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
8. S.S. Chatterjee, F.A. Nüesch, and B.T.T. Chu, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 92 (2013).
9. M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, *ASC Nano* **3**, 3884 (2009).

10. L.-C. Tang, X. Wang, L.-X. Gong, K. Peng, L. Zhao, Q. Chen, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai, *Comp. Sci. Technol.* **91**, 63 (2014).
11. Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, *СФХТ* **4**, 2394 (1991).
12. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, Q.Q. Li, and V. Koutsos, *Fiz. Nizk. Temp.* **45**, 663 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 568 (2019)].
13. А.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, *ФНТ* **45**, 1538 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 1301 (2019)].
14. F. Alisafaei and C.-S. Han, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2015**, Article ID 391579 (2015).
15. A.C. Fischer-Cripps, *Mater. Sci. & Eng. A* **385**, 74 (2004).
16. В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, *ФТТ* **55**, 940 (2013).
17. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, ИЛ, Москва (1963).
18. Г.М. Баргтнев, Ю.В. Зеленец, *Физика и механика полимеров*, Высшая школа, Москва (1983).
19. P.-G. Ren, D.-X. Yan, T. Chen, B.-Q. Zeng, and Z.-M. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **121**, 3167 (2011).
20. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yanga, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **19**, 7098 (2009).
21. L. Xie, F. Xu, F. Qiu, H. Lu, and Y. Yang, *Macromolecules* **40**, 3296 (2007).
22. D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2868 (2000).
23. Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F.-Y. Yan, and H.-L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **94**, 109 (2005).
24. C. Bora, P. Gogoi, S. Baglari, and S.K. Dolui, *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 3432 (2013).
25. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **16**, 344 (1976).
26. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2297 (2009).
27. X. Wang, L.-X. Gong, L.-C. Tang, K. Peng, Y.-B. Pei, L. Zhao, L.-B. Wu, and J.-X. Jiang, *Composites: Part A* **69**, 288 (2015).

Синтез та мікромеханічні властивості полімерних нанокомпозитів на основі оксиду графену

Г.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенець,
О.В. Долбин, М.А. Вінніков, Р.М. Баснукаєва,
М.В. Хлистюк, А.В. Близнюк

Вивчено вплив невеликих (≤ 1 ваг. %) домішок термічно відновленого оксиду графену на микротвердість та кінетику мікротискання у полімерах двох типів: полістиролі (термопласт з температурою склування $T_g \approx 373$ К) та полієфірній смолі (реактопласт, $T_g \approx 300$ К). Повзучість нанокомпозитів під індентором при кімнатній температурі описано в межах реологічної триелементної моделі Кельвіна–Фойгта; визначено параметри моделі та вплив на них оксиду графену. В нанокомпозиті полістирол–0,3 ваг. % оксиду графену нере-

лаксований, релаксований модулі пружності та модуль, що характеризує високоеластичну деформацію, збільшилися відповідно на 11, 40 та 87% у порівнянні з вихідним полістиролом; при цьому зростання мікротвердості склало 38 та 45% для різних серій зразків. Отримані результати вказують на те, що присутність оксиду графену в нанокомпозиті сильно обмежує рухливість молекулярних сегментів. Додання 0,3 ваг. % оксиду графену в поліефірну смолу супроводжувалося підвищенням температури механічного склування смоли не менш ніж на 5 К. Це привело до зміни релаксаційного стану даного полімеру: в той час як при кімнатній температурі поліефірна смола знаходиться в стані еластомеру, нанокомпозит поліефірна смола–0,3 ваг. % оксиду графену виявляє властивості скла. У нанокомпозитах поліефірна смола–склотканина–оксид графену з концентрацією 0,5 та 1 ваг. % оксиду графену зростання мікротвердості при кімнатній температурі склало 20 та 80% у порівнянні з мікротвердістю композита поліефірна смола–склотканина. В інтервалі 77–298 К отримано температурні залежності мікротвердості нанокомпозитів з поліефірною матрицею; виявлено зони температур, в яких мікродеформація композитів має оборотний характер, що пов'язується з формуванням крейзів зі зниженою температурою склування.

Ключові слова: нанокомпозити, полістирол, поліефірна смола, оксид графену, мікроіндентування, низькі температури.

Synthesis and micromechanical properties of polymer nanocomposites based on graphene oxide

H.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets,
A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva,
M.V. Khlistyuck, and A.V. Blyznyuk

The influence of the small (≤ 1 wt%) additions of thermally reduced graphene oxide on microhardness and kinetics of microindentation in polymers of two types (polystyrene which is thermoplastic with glass transition temperature $T_g \approx 373$ K and polyester resin which is thermosetting plastic with $T_g \approx 300$ K) was studied. In a microindentation test, room temperature creep of the nanocomposites was described in the framework of the rheological three–element Kelvin–Voigt model; the parameters of the model and the influence of graphene oxide on them were defined. In the polystyrene–0.3 wt% graphene oxide nanocomposite unrelaxed and relaxed elastic moduli and the modulus characterizing high-elasticity deformation increased by 11, 40, and 87% respectively as compared with initial polystyrene; in this case, microhardness increased by 38 and 45% for different sample sets. The obtained results show that the presence of graphene oxide in the nanocomposite severely restricts the mobility of molecular segments. Addition of 0.3 wt% graphene oxide in polyester resin was accompanied by increasing of the mechanical glass transition temperature of the resin by no less than 5 K. This resulted in the change of relaxation state of the polymer: whereas polyester resin at room temperature behaves like an elastomer, the polyester resin–0.3 wt. % graphene oxide nanocomposite shows the glassy properties. At room temperature microhardness of the polyester resin–glass fiber fabric–graphene oxide nanocomposites with 0.5 and 1 wt. % graphene oxide increased by 20 and 80% as compared with microhardness of polyester resin–glass fiber fabric composite. In the range of 77–298 K the temperature dependencies of microhardness of the nanocomposites with the polyester matrix were obtained; the temperature regions in which microdeformation of the composites has reversible character were revealed, it is connected with the forming of crazes with a reduced glass transition temperature.

Keywords: nanocomposites, polystyrene, polyester resin, graphene oxide, microindentation, low temperatures.