

УДК 678.01:534+678.046.2

**Січкач Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,
Урсул К.В., Шут М.І.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна
E-mail: maksalrokitskiy@gmail.com*

Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер – нанодисперсний графіт

В роботі проведено аналіз фізико-механічних та релаксаційних властивостей системи поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) - модифікований нанодисперсний графіт (ТРГ). Показано, що модифікація поверхні провідних карбонових нанопластинок ультрадисперсним діелектричним діоксидом кремнію (SiO_2) (30%) призводить до нетривіального ефекту – зростання електропровідності композиту ПХТФЕ – 2.5% ТРГ/30% SiO_2 більш ніж на два порядки величини у порівнянні з композитом ПХТФЕ – ТРГ, що містить немодифіковані карбонові нанопластинки.

Проведена шляхом обробки поверхні частинок активним розчином хлорсилану в органічному розчиннику функціоналізація карбонових нанопластинок у випадку гідролізації поверхні наповнювача призводить до підвищення порогу перколяції системи. Показано, що спосіб гідролізації поверхні наповнювача може бути високоефективним завдяки направленій зміні деяких, зокрема екрануючих, властивостей полімерних композитів на основі нанокарбону.

Ключові слова: полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, модифікація поверхні, модуль пружності, поглинання.

Постановка задачі. Результати попередніх досліджень [1] показують, що для системи поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) – нанодисперсний графіт (ТРГ) характерним є відносно низький поріг перколяції (≈ 0.95 мас. %). Дослідження фізико-механічних та релаксаційних властивостей композитів системи ПХТФЕ – ТРГ показали, що при використанні концентрацій, що значно перевищують поріг перколяції, відбувається коагуляція частинок наповнювача та розрихлення матриці, що негативно впливає на комплекс їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

В результаті проведених попередніх досліджень встановлено, що ефективним методом підвищення фізико-хімічних властивостей композитів нанодисперсний графіт - полімер на основі поліхлортрифторетилену наповненого нанодисперсним графітом є спосіб хімічного модифікування карбонових нанопластинок нанодисперсним кремнеземом (SiO_2). Модифікація нанодисперсного графіту наночастинками SiO_2 підвищує рівень міжмолекулярної взаємодії зі збереженням принципової різниці впливу нанонаповнювачів від впливу мікронаповнювачів на полімерну матрицю.

Як відомо, поріг перколяції, у випадку використання мікронаповнювачів складає ~ 18 об. %, тоді як поріг перколяції у випадку нанонаповнювачів у різних варіаціях знижується до $0.5 \div 1$ %. Це, певним чином, змінює властивості полімерної матриці при внесенні в неї модифікованого нанокарбону, отримано-

го шляхом ультразвукової диспергації та наступної модифікації з використанням SiO_2 .

Для оцінки форми та топології розміщення частинок SiO_2 на поверхні графіту доцільно використати метод електронної мікроскопії. Крім того перспективним може виявитись спосіб функціоналізації (гідролізації) карбонових нанопластинок обробкою поверхні частинок графіту активним розчином хлорсилану в органічному розчиннику.

Як відомо [2-4], релаксаційний характер фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів та композитів на їх основі проявляється в труднощі досягнення рівноважного значення високоеластичної деформації, повільному збільшенні деформації при постійному навантаженні (повзучість), зменшенні механічного напруження з часом у деформованому зразку (релаксація напруженості), відмінності у механічній напруженості при одній і тій же величині деформації під час навантаження і під час розвантаження (механічний гістерезис та пов'язані з ним теплові втрати), відставанні деформації від навантаження при періодичному деформуванні і, як наслідок цього, існуванні тангенса кута механічних втрат. Таким чином, для аналізу релаксаційної поведінки є доцільним проводити дослідження фізико-механічних характеристик ПКМ.

Метою даної роботи було з'ясування впливу модифікації нанорозмірного наповнювача, отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту, на фізико-механічні властивості полімерного композиційного матеріалу на основі поліхлортрифторетилену.

Експериментальна частина. Для одержання нанодисперсного терморозширеного графіту було проведено диспергування ТРГ в спиртовому акустичному середовищі. Терморозширений графіт ($m = 1.0$ г) заливали етиловим спиртом (150 мл) і обробляли ультразвуком за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А протягом (5 + 5) хв. на частоті 22 кГц з перервою для охолодження суміші до кімнатної температури. Вміст посудини об'ємом 300 мл (скло, конічна форма, шийка діаметром $\sim 3 \div 4$ см) центрифугували за швидкості 500 об/хв. Після охолодження суміш виливали в закрити посудину.

Диспергований ТРГ висушували за температури $T \sim 363$ К до повного видалення спирту і вміщували в герметично закрити посудину. Результати електронної мікроскопії (рис. 1. а) свідчать, що дисперговані частинки ТРГ мають форму пластин ($d \sim 5 - 10$) нм змінної товщини, ефективний розмір яких не перевищує 25 – 40 нм.

Для проведення хімічної модифікації нанодисперсного графіту до отриманої суміші ТРГ та етилового спирту додавали 20% колоїдний розчин гідрозолу (кремнієва кислота, ТУ-02-5-509) з подальшою ультразвуковою обробкою на частоті 22 кГц протягом 1,5 хв. Потім, суміш нагрівали до 363 К і, періодично перемішуючи, висушували до повного видалення спирту. В результаті отримували порошкоподібні композити, що містять 0,7 г нанодисперсного ТРГ та 0,3 г діоксиду кремнію (ТРГ/30% SiO_2) відповідно. Отримані порошкоподібні композити поміщали в герметично закриті посудини для проведення досліджень методами електронної мікро- і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Модифікація поверхні провідних карбонових нанопластинок діелектричними нанодисперсними частинками SiO_2 призводить до зростання електропровідності композиту ПХТФЕ + 2.5%ТРГ/30% SiO_2 , що містить 2.5% модифікованого нанодисперсного графіту (ТРГ/30% SiO_2), більш ніж на два порядки величини у порівнянні з відомим композитом, що містить немодифіковані карбонові нанопластинки [2].

Для одержання полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) з різним вмістом компонентів після диспергування у суміш модифікованих карбонових нанопластинок та етилового спирту додавали порошкоподібний поліхлортрифторетилен. Суміш, періодично перемішуючи, нагрівали ($T < 363 \text{ K}$) до повного видалення спирту після чого готували зразки ПКМ для дослідження методом термічного пресування.

На основі теоретичних розрахунків для переробки ПКМ у виробі обрано наступний температурний режим: швидкість нагрівання – 3 К/хв; температура пресування $T = 523 \text{ K}$; витримка розплаву при температурі пресування і тиску $p = 30 \text{ МПа} - 20 \text{ хв.}$; охолодження – під тиском зі швидкістю 2 К/хв.

Результати та їх обговорення. Електронні мікрофотографії отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту з наступною хімічною модифікацією наночастинками SiO_2 наведені на рис. 1.

У зв'язку з особливостями кристалічної решітки графіту, диспергація ТРГ, приводить до утворення певної “пелюсткової” системи частинок, розміри пелюстки вздовж якої складають порядку $1 \div 5 \text{ мкм}$, а в поперек – $4 \div 5 \text{ нм}$. Частинки SiO_2 мають розміри порядку $10 \div 20 \text{ нм}$. Саме з цим пов'язана особливість впливу такого комбінованого наповнювача на полімерну матрицю та відповідну зміну фізико-механічних властивостей полімерного композиту від вмісту наповнювача.

З урахуванням близькості густини ТРГ і ПХТФЕ густина отриманого композиційного матеріалу залишається практично сталою при різному вмісті наповнювача (табл. 1., рис. 2. а). При досягненні концентрації 0,95 мас. % у композитах спостерігається певна тенденція до зменшення густини, що може свідчи-

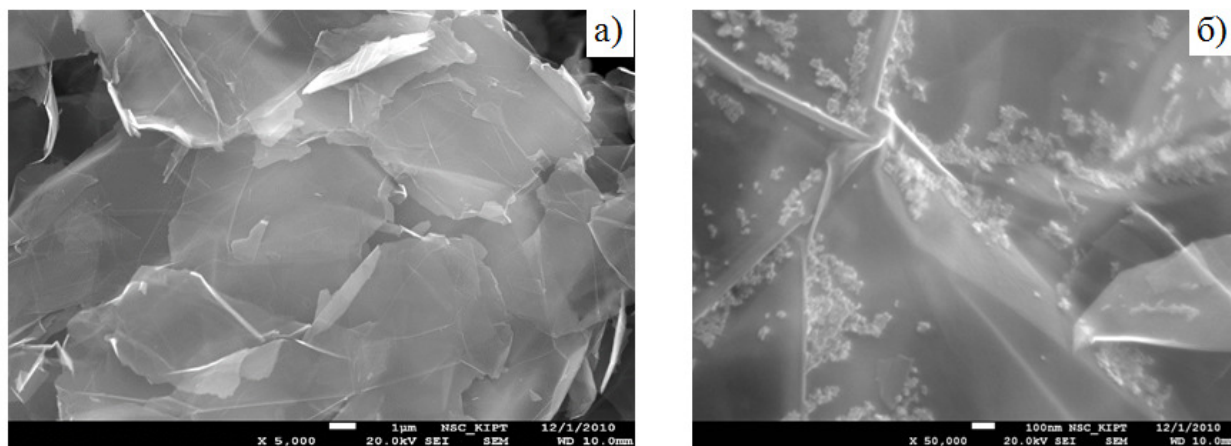


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення немодифікованого ТРГ (карбонових нанопластинок) (а) та ТРГ модифікованого частинками SiO_2 (б)

Таблиця 1. Густина композитів (ρ , кг/м³), модуль пружності ($E' \cdot 10^{-9}$, Па), модуль втрат ($E'' \cdot 10^{-8}$, Па) та тангенс кута механічних втрат ($\text{tg}\delta \cdot 10^2$) композитів на основі поліхлортрифторетилену від вмісту модифікованого нанодисперсного графіту

ф, %	ρ , кг/м ³	$E' \cdot 10^{-9}$, Па			$E'' \cdot 10^{-8}$, Па			$\text{tg}\delta \cdot 10^2$		
		5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)
0	2142	7.35	6.80	6.73	4.33	2.65	1.95	5.9	3.9	2.9
0.955	2130	7.64	7.22	7.33	3.44	3.03	2.41	4.5	4.2	3.3
1.258	2110	6.79	6.75	6.70	3.34	2.36	1.80	5.0	3.5	2.7
1.5	2099	8.55	7.97	8.44	5.64	3.43	2.95	6.6	4.3	3.5
2	2101	8.88	8.67	8.63	8.60	5.02	3.79	9.7	5.8	4.4
2.528	2114	8.91	8.75	8.82	10.81	6.20	5.03	11.8	7.0	5.3

ти про деяке розрихлення системи після досягнення порогу перколяції. Такий результат в загальному корелює з тенденцію мікронаповнених систем, в яких перевищення порогу перколяції приводить до розрихлення системи у зв'язку з нездатністю об'єму матриці до змочування об'єму наповнювача. Але повної аналогії у даному випадку не прослідковується, враховуючи відносно малу концентрацію наповнювача у випадку нанокompозитів. Таким чином, залежність густини нанокompозиту від вмісту диспергованого та модифікованого SiO₂ ТРГ не дозволяє детально судити про зміни в системі при зміні концентрації модифікованого нанонаповнювача.

З метою забезпечення аналізу зміни фізико-механічних властивостей композитів були проведені ультразвукові дослідження суміщеним ультразвуковим методом [3]. Проведені дослідження дозволили визначити дійсну складову модуля пружності E' , уявну складову модуля пружності, або модуль втрат E'' , тангенс кута механічних втрат $\text{tg}\delta$, коефіцієнт поглинання α та “стрибок” поглинання ультразвуку при зміні частоти $\Delta\alpha$.

Результати вимірювань вказаних величин подані в табл. 1, 2 та на рис. 2-4.

Аналіз залежностей дійсної складової модуля пружності E' від концентр(б)ії наповнювача (модифікований діоксидом кремнію нанодисперсний графіт) (табл. 1., рис. 2. б) демонструє чутливість фізико-механічних характеристик (E') до зміни стану системи в інтервалі досягнення та розвитку перколяції (0,95 ÷ 1,25 %). Невелике зростання E' при концентраціях нижчих порогу перколяції (0 ÷ 0,95 %) змінюється достатньо інтенсивним зменшенням відповідних значень дійсної складової модуля пружності в інтервалі розвитку перколяції (0,95 ÷ 1,25 %). Це пояснюється тим, що при відносно малих концентраціях наповнювача 0 ÷ 0,95 % він, являючись центром кристалізації ініціює зростання відносно великих за розміром кристалітів, що призводить до зростання значень дійсної складової модуля пружності системи. При досягненні концентрацій в околі інтервалу перколяції, відстань між частинками наповнювача зменшується і ріст кристалітів на окремих центрах

стає конкуруючим, що призводить до зменшення дійсної складової модуля пружності E' . Подальше зростання значень E' при перевищенні порогу перколяції (1.25 ÷ 2 %) може бути пояснене зв'язком макромолекулярних ланцюгів декількома частинками нанонаповнювача між собою. Це може призводити до утруднення кристалізації матриці, а також до збільшення її пружних властивостей.

Такі припущення підтверджуються зменшенням значення модуля втрат E'' (табл. 1, рис. 3. а) та зменшенням коефіцієнта поглинання α (табл. 2, рис. 4. а) в інтервалі розвитку перколяції (0.95 ÷ 1.25 %).

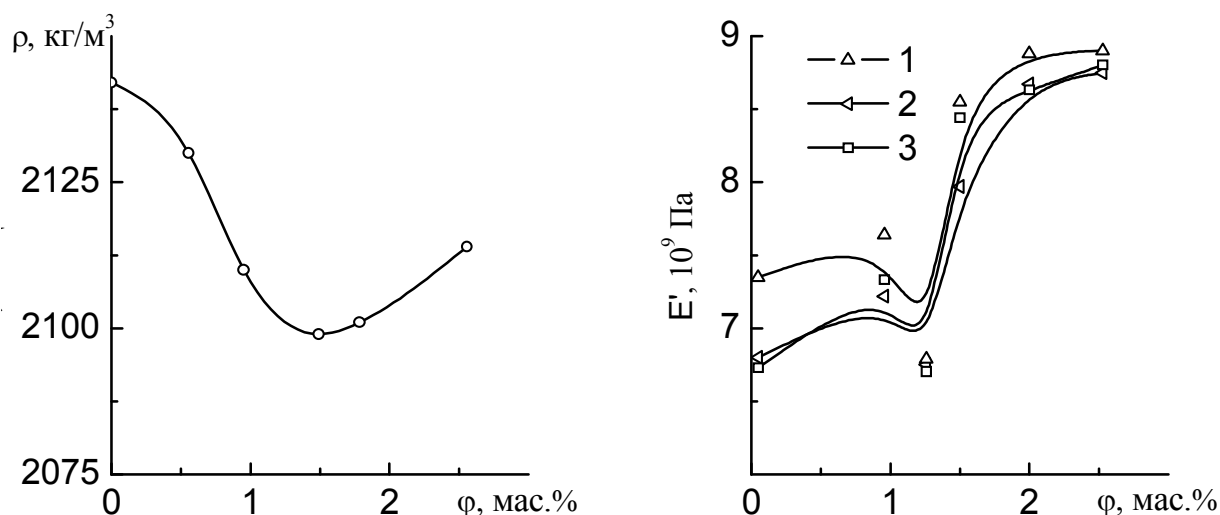


Рис. 2. Концентраційні залежності густини (а) та модуля пружності (E') (б) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах: 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц, відповідно

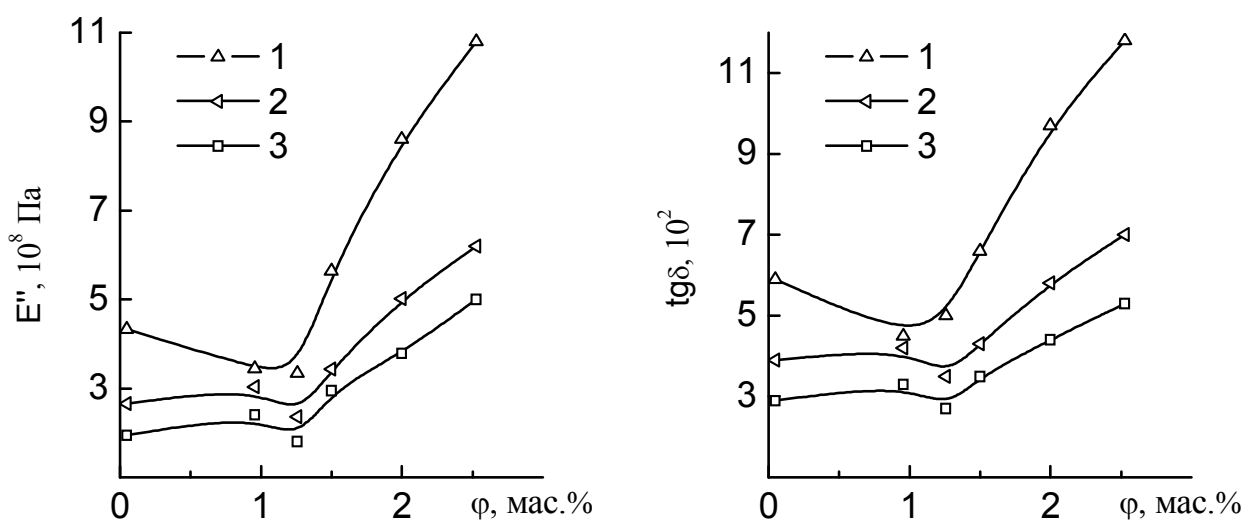


Рис. 3. Концентраційні залежності модуля втрат (E'') (а) та тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) (б) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц, відповідно

Таблиця 2. Коефіцієнт поглинання ультразвуку (α , дБ/см) та “стрибок” коефіцієнта поглинання ультразвуку ($\Delta\alpha$, дБ/см) при зміні частот від 5 МГц до 7.5 МГц, від 7.5 МГц до 10 МГц і від 5 МГц до 10 МГц композитів на основі поліхлортрифторетилену від вмісту модифікованого нанодисперсного графіту

φ , %	α , дБ/см			$\Delta\alpha$, дБ/см		
	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	7.5-5 (МГц)	10-7.5 (МГц)	10-5 (МГц)
0	21.80	22.34	22.12	0.54	-0.22	0.32
0.955	19.80	22.15	23.40	2.35	1.25	3.60
1.258	17.80	22.00	24.55	4.20	2.55	6.75
1.5	9.86	19.10	19.10	9.24	0.00	9.24
2	19.89	20.84	23.49	0.95	2.65	3.60
2.528	21.46	20.70	24.84	-0.76	4.14	3.38

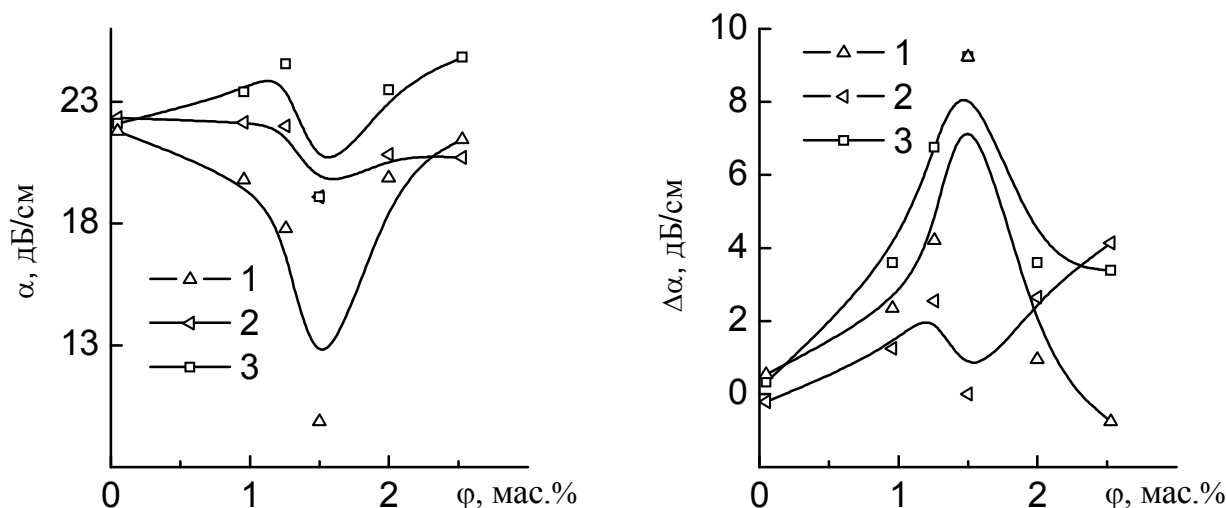


Рис. 4. Концентраційні залежності коефіцієнта поглинання ультразвуку (α , дБ/см) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах 1 - 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 - 10 МГц відповідно (а) та “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку ($\Delta\alpha$, дБ/см) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ при зміні частот 1 - від 5 МГц до 7.5 МГц, 2 - від 7.5 МГц до 10 МГц та 3 - від 5 МГц до 10 МГц, відповідно (б)

Випереджаюче зменшення модуля втрат, порівняно із зменшенням модуля пружності приводить до зменшення тангенса кута механічних втрат в інтервалі розвитку перколяції системи (табл. 1, рис. 3. б). При перевищенні порогу перколяції до значень $\varphi > 1.5$ % спостерігається припинення росту значень дійсної складової модуля пружності E' та випереджаюче зростання модуля втрат E'' , що в свою чергу призводить до зростання тангенса кута механічних втрат. Такий хід відповідних залежностей може бути пояснений тим, що при збільшенні концентрації нанонаповнювача окрім взаємодії нанонаповнювач-полімер стає

імовірною взаємодія наповнювач-наповнювач, тобто певна коагуляція наповнювача в полімерній матриці. Це підтверджується зменшенням густини системи після перевищення порогу перколяції (табл. 1, рис. 2. а).

Підтвердженням даної гіпотези є хід кривих (табл. 2, рис. 4. б) “стрибка” поглинання від зміни частоти, які дають інформацію про зміну розміру неоднорідності структури системи.

Показовим є хід кривої $\Delta\alpha$ для зміни частоти $10 \div 7.5$ МГц. Інверсія ходу кривої $\Delta\alpha$ при переході частоти $10 \div 7.5$ МГц свідчить про досягнення переходу від дифузного розсіювання до релеївського на межі стохастичного. Це може відбуватися у випадку досягнення стохастичного режиму розсіювання, коли розмір неоднорідності близький до довжини хвилі ультразвукового випромінювання. Наближена оцінка такого розміру дає значення порядку 50 мкм. При цьому значення розміру неоднорідності до порогу перколяції та після його перевищення більші ніж вказані. Це може пояснюватись тим, що до порогу перколяції неоднорідністю є відносно великі за розміром кристаліти, а після його перевищення – коагулянти наповнювача.

Висновки. Таким чином встановлено що модифікація диспергованого терморозширеного графіту сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії наповнювач-матриця. В залежності від концентрації наповнювача структура матриці та системи вцілому демонструє динамічні перетворення за розміром неоднорідності структури.

Ультразвукові дослідження композитів показали, що найменший розмір неоднорідності структури досягається в інтервалі концентрацій розвитку перколяції, а зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції.

Отже, у випадку нанонаповнювачів, недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та відносного розрихлення матриці.

Література:

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
2. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Кордубан О.М., Міщенко В.М., Мазуренко Р.В., Тульженкова О.С. Електрофізичні властивості композитів на основі поліхлортрифторетилену наповненого диспергованими ТРГ і ТРГ/SiO₂. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (26 – 28 травня 2015 р., м. Вінниця). – 2015. – С. 126-127.

3. Шут М.І., Левандовський В.В., Сичкар Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 017. – 190 с.

**Сичкар Т.Г., Рокицкий М.А., Янчевский Л.К., Рокицкая Г.В.,
Урсул К.В., Шут Н.И.**

Влияние модификации на физико-механические и релаксационные свойства системы полимер - нанодисперсный графит

АННОТАЦИЯ

В работе проведен анализ физико-механических и релаксационных свойств системы полихлортрифторэтилен (ПХТФЕ) - модифицированный нанодисперсный графит (ТРГ). Показано, что модификация поверхности проводящих карбоновых нанопластинок ультрадисперсным диэлектрическим диоксидом кремния (SiO_2) (30%) приводит к нетривиальному эффекту - росту электропроводности композита ПХТФЕ - 2,5% ТРГ/30% SiO_2 более чем на два порядка величины по сравнению с композитом ПХТФЕ - ТРГ, содержащим немодифицированные карбоновые нанопластины.

Путем обработки поверхности частиц активным раствором хлорсилана в органическом растворителе проведена функционализация карбоновых нанопластинок в случае гидрофобизации поверхности наполнителя приводит к повышению порога перколяции системы. Показано, что способ гидролиза поверхности наполнителя может быть высокоэффективным благодаря направленного изменения некоторых, в частности экранирующих, свойств полимерных композитов на основе нанокарбона.

Ключевые слова: полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, модификация поверхности, модуль упругости, поглощение.

**Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V.,
Ursul K.V., Shut M.I.**

Effect of modification on the physical, mechanical and relaxation properties of the polymer - nanodispersed graphite system

SUMMARY

The paper analyzes the physical, mechanical and relaxation properties of the polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) - modified nanodispersed graphite (TEG) system. It has been shown that the modification of the surface of conducting carbon nanoplates with ultradispersed dielectric silicon dioxide (SiO_2) (30%) leads to a nontrivial effect - an increase in the electrical conductivity of the PCTFE - 2.5% TEG/30% SiO_2 composite by more than two orders of magnitude in comparison with the PCTFE - TEG composites, containing unmodified carbon nanoplates.

The functionalization of carbon nanoplates was carried out by treating the particle surface with an active solution of chlorosilane in an organic solvent, that in case of hydrophobization of the filler surface, leads to an increase in the system percolation threshold. It is shown that the method of hydrolyzation of the filler surface can be highly effective due to a directed

change in some, in particular, shielding, properties of polymer composites based on nanocarbon.

It is established that the modification of the nanofiller (dispersed thermoexpanded graphite) increases the intermolecular interaction of the filler-matrix. Depending on the concentration of the filler, the structure of the matrix and the system as a whole demonstrates dynamic transformations in the size of the heterogeneity of the structure.

Ultrasonic studies of composites have shown that the smallest size of structure inhomogeneity is achieved in the range of concentrations of percolation development, and the change in the size of system structure inhomogeneity is associated with the transition from inhomogeneity as the size of crystallites activated by nanofiller at low concentrations associated with coagulation of nanoparticles at concentrations exceeding the percolation threshold.

Thus, in the case of nanofillers, it is impractical to use concentrations that significantly exceed the percolation threshold, as this leads to coagulation of the filler particles and the relative loosening of the matrix.

Key words: *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, surface modification, elastic modulus, absorption.*