
**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 541.64: 532

**ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ
ПОЛИМЕР/2D-НАНОНАПОЛНИТЕЛЬ:
СТРУКТУРНАЯ ТРАКТОВКА И НАНОЭФФЕКТЫ**

© 2024 г. Г. В. Козлов^a, И. В. Долбин^{a,*}

^a ФГБОУ ВО “Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова”,
Нальчик, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 30.06.2024 г.

Принята к публикации 24.08.2024 г.

Предложена структурная модель, позволяющая сделать точное описание газопроницаемости нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Обнаружена более высокая эффективность нанокompозитов в снижении газопроницаемости по сравнению с микрокомпозиатами. Этот эффект обусловлен сильными межфазными взаимодействиями в случае нанокompозитов, что выражено в более высоком содержании непроницаемых для газа межфазных областей. Выполнена оценка максимального снижения газопроницаемости при фиксированном содержании нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокompозит, 2D-нанонаполнитель, структура, газопроницаемость, межфазные эффекты

DOI: 10.31857/S0044185624030049, EDN: MEOQYU

ВВЕДЕНИЕ

Надежность и долговечность изделий из металлов являются критическими факторами во многих областях современной промышленности, особенно в авиа-, автомобиле- и судостроении, строительстве, энергетике и т.д. [1]. Поэтому защита металлов от коррозии жизненно необходима для гарантии долговечности деталей и систем, предотвращая этим экономические потери, обусловленные коррозией катастрофы и снижая отрицательное влияние на окружающую среду. Одним из наиболее распространенных методов защиты от коррозии является использование покрытий на металлических поверхностях, которые затрудняют доступ газов и жидкостей, способных активировать процесс коррозии. Очевидно, что такие покрытия должны обладать пониженной газопроницаемостью для активных сред. С этой целью могут применяться пленки полимерных нанокompозитов,

наполненных 2D-нанонаполнителями (графитом, графеном, органоглиной и т.п.) [2–5]. Применение нанонаполнителей обеспечивает извилистый путь диффузии для молекул корродирующего вещества, что повышает общий барьерный эффект таких покрытий [1]. Авторы [1] указали, что отрицательную роль в этом отношении может сыграть агрегация 2D-нанонаполнителей. Поэтому целью настоящей работы является разработка количественной структурной модели газопроницаемости нанокompозитов, наполненных 2D-нанонаполнителем, на примере нанокompозитов поликарбонат/графит [6], а также учет эффектов, обусловленных наноразмерной природой этих наполнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) марки Calibre 201–22 производства фирмы Dow Chemical

(США), имеющий показатель текучести расплава (ПТР) 22 г/10 мин при температуре 573 К и плотность 1200 кг/м³. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы этого сорта ПК, определенные методом массовой газовой хроматографии с калибровкой по полистиролу, были равны 27.1 и 50.4 кг/моль, соответственно. Графит в виде хлопьев с улучшенной поверхностью марки 3775 получен от фирмы Asbury Carbons (США) и имел удельную поверхность 29 м²/г [6].

Наноконпозиты поликарбонат/графит (ПК/Гр) приготовлены смешиванием в расплаве на двухшнековом микроэкструдере ДАСА при температуре 503–523 К и скорости вращения шнека 110 об/мин. Содержание графита (Гр) в наноконпозитах составляло 1–12 масс.%. Образцы для испытаний получены методом экструзии на этом же микроэкструдере при температуре 538 К и имели размеры 1 × 1 × 20 мм³ [6].

Модуль упругости образцов измерен методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе Rheometrics Solid Analyzer при скорости закручивания 1 радиан/с. Коэффициенты газопроницаемости рассматриваемых наноконпозитов по азоту (N₂) P_n^{N₂} и гелию (He) P_n^{He} определены на дисковых образцах диаметром 42 мм в камере с перепадом давления 1 атм. [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [7], в полимерных материалах в процессе диффузии газа-пенетранта участвует не весь их объем, а только та его часть, которая содержит микрополости свободного объема диаметром, превышающим диаметр молекул газа-пенетранта. В случае полимерных композитов (наноконпозитов) из полного объема исключается объем их плотноупакованных компонент: собственно нанонаполнителя и межфазных областей [8]. Тогда доступный для диффузии относительный объем полимерного материала α_{ac} определяется следующим образом [9]:

$$\alpha_{ac} = 1 - (\varphi_n + \varphi_{if}), \tag{1}$$

где φ_n и φ_{if} – относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей, соответственно.

Величину (φ_n+φ_{if}) можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [9–10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \tag{2}$$

где E_n и E_m – модули упругости наноконпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления наноконпозита).

Далее величину коэффициента газопроницаемости наноконпозитов P_n можно определить согласно уравнению [9]:

$$P_n = P_m (\alpha_{ac})^2, \tag{3}$$

где P_m – коэффициент газопроницаемости исходного матричного полимера (для ПК P_m = 12.5 баррер для гелия и 0.36 баррер для азота [6]).

На рис. 1 приведено сравнение полученных экспериментально [6] и рассчитанных согласно предложенной модели (уравнения (1)–(3)) зависимостей коэффициентов газопроницаемости по азоту P_n^{N₂} и гелию P_n^{He} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для наноконпозитов ПК/Гр. Величину φ_n определяли согласно хорошо известной формуле [10]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \tag{4}$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно. Величина ρ_n для графита принята равной 1760 кг/м³ [6].

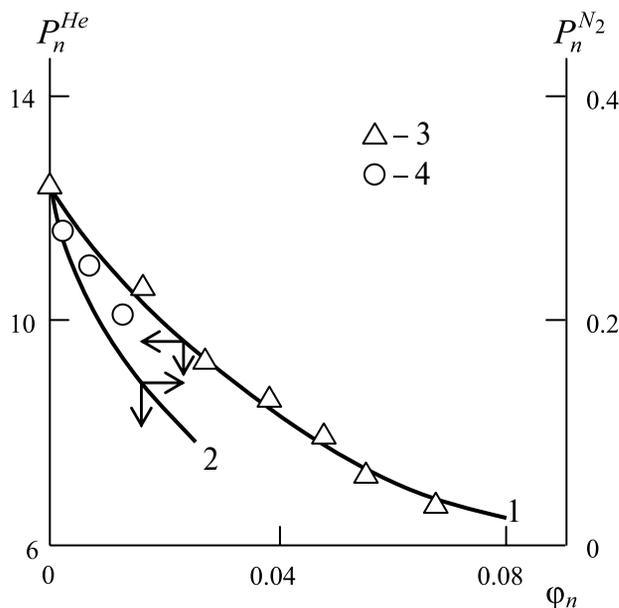


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (1)–(3) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей коэффициента газопроницаемости по гелию P_n^{He} (1, 3) и азоту P_n^{N₂} (2, 4) для наноконпозитов ПК/Гр.

Как следует из данных рис. 1, получено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей $P_n^{N_2}(\varphi_n)$ и $P_n^{He}(\varphi_n)$ попарно (среднее расхождение между теорией и экспериментом составляет менее 6%). Такая точность позволяет использовать предложенную методику, а именно, уравнения (1)–(3), для прогнозирования коэффициента газопроницаемости нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель, поскольку погрешность эксперимента и расчета примерно одинакова [7].

Далее рассмотрим влияние нанонаполнителей на газопроницаемость полимерных нанокompозитов по сравнению с наполнителями микронных размеров (микронаполнителями). Как хорошо известно [11], при расчете модуля упругости композитов в рамках микромеханических моделей часто получаются расчетные значения, которые существенно меньше экспериментальных. Поэтому в уравнение вводится эмпирический поправочный коэффициент, учитывающий объемную долю φ_n^{ef} , “эффективно” занимаемую наполнителем. Одним из методов расчета φ_n^{ef} для случая, когда на зависимость $E_n(\varphi_n)$ действительно влияет наличие на границе с твердым наполнителем слоя полимерной матрицы с измененной структурой, т.е. межфазных областей, является следующее уравнение [11]:

$$\varphi_n^{ef} = \varphi_n \left(1 + \frac{3l_{if}}{L} \right), \quad (5)$$

где l_{if} – толщина межфазного слоя, L – размер частиц наполнителя.

С другой стороны, предполагается [12], что доля поверхностей раздела $\varphi_{d.s.}$ в композитах приблизительно оценивается согласно следующему соотношению:

$$\varphi_{d.s.} = \frac{3l_{if}}{L}. \quad (6)$$

Граничным значением для $\varphi_{d.s.}$ является величина 0.5 – если $\varphi_{d.s.} < 0.5$, то такие материалы являются микрокомпозитами, а если $\varphi_{d.s.} > 0.5$ – нанокompозитами [12]. Таким образом, из уравнений (5) и (6) следует, что максимальное значение φ_n^{ef} для микрокомпозитов можно оценить как $1.50\varphi_n$. Для рассматриваемых нанокompозитов ПК/Гр величина φ_n^{ef} изменяется в пределах (4.74–3.25) φ_n для $\varphi_n = 0.016$ – 0.067 , т.е. они действительно являются нанокompозитами. На рис. 2 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнениям (1)–(3) при условии $(\varphi_n + \varphi_{if}) = 1.5\varphi_n$ справедливом для микрокомпозитов, и полученной

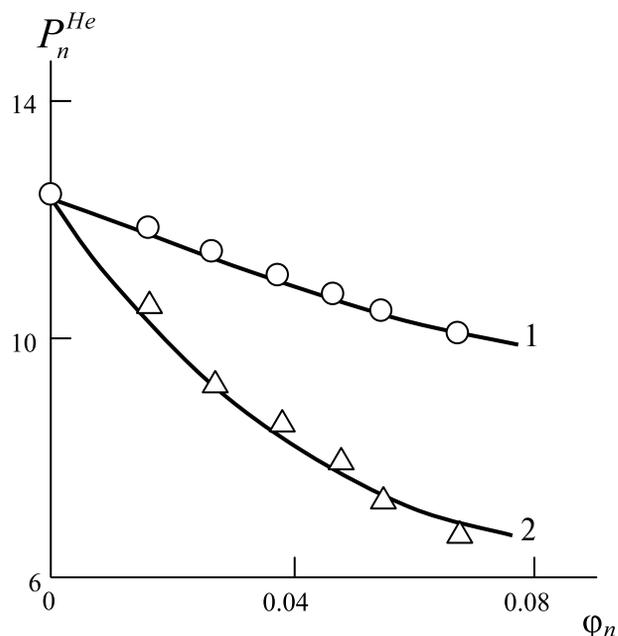


Рис. 2. Предельная теоретическая (1) и полученная экспериментально (2) зависимости коэффициента газопроницаемости по гелию P_n^{He} от объемного содержания наполнителя φ_n для микрокомпозитов (1) и нанокompозитов ПК/Гр (2).

экспериментально для нанокompозитов ПК/Гр зависимостей $P_n^{He}(\varphi_n)$. Как следует из данных этого рисунка, величины P_n^{He} для нанокompозитов существенно ниже, чем для микрокомпозитов, что достигается за счет повышения φ_n^{ef} или доли плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для газов.

Кроме того, предложенная модель позволяет оценить минимальные возможные величины коэффициента газопроницаемости для полимерных нанокompозитов. В работе [13] предложено следующее соотношение:

$$D_f = 1.5 + 2.1\varphi_{if}, \quad (7)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов частиц нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита.

Для реальных твердых тел, включая агрегаты нанонаполнителя, максимальное значение D_f равно 2.95 [14], что согласно уравнению (7) дает $\varphi_{if} = 0.69$ и в случае максимального содержания графита в рассматриваемых нанокompозитах $\varphi_n = 0.067$ величину $(\varphi_n + \varphi_{if}) = \varphi_n^{ef} = 0.757$. Теоретическая оценка согласно уравнениям (1) и (3) дает величину P_n^{He} при данном φ_n^{ef} , равную

0.738 баррер или относительное снижение P_n^{He} в ~17 раз. Отметим, что достижение такого существенного снижения коэффициента газопроницаемости для нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель подтверждено как теоретически [15], так и экспериментально [16].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная модель, позволяющая достаточно точное количественное описание газопроницаемости нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Показана гораздо более высокая эффективность нанокompозитов в снижении коэффициента газопроницаемости по сравнению с микрокомпозитами. Эта эффективность обусловлена сильными межфазными эффектами в полимерных нанокompозитах, а именно, большой объемной долей плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для газов. Выполнена оценка максимально возможного снижения коэффициента газопроницаемости при фиксированном номинальном содержании нанонаполнителя, т.е. максимальной степени защиты металлических изделий пленками полимерных нанокompозитов.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПТР — показатель текучести расплава
 α_{ac} — доступный для диффузии газа относительный объем полимерного материала
 φ_n — относительное объемное содержание нанонаполнителя
 φ_{if} — относительное объемное содержание межфазных областей
 E_n — модуль упругости нанокompозита
 E_m — модуль упругости матричного полимера
 E_n/E_m — степень усиления нанокompозита
 P_n — коэффициент газопроницаемости нанокompозита
 P_m — коэффициент газопроницаемости матричного полимера
 W_n — массовое содержание нанонаполнителя
 ρ_n — плотность нанонаполнителя
 $P_n^{\text{N}_2}$ — газопроницаемость нанокompозита по азоту

P_n^{He} — газопроницаемость нанокompозита по гелию
 φ_n^{eff} — объемная доля, “эффективно” занимаемая нанонаполнителем
 l_{if} — толщина межфазного слоя
 L — размер частицы нанонаполнителя
 $\varphi_{d.s.}$ — доля поверхностей раздела
 D_f — фрактальная размерность структуры агрегатов частиц нанонаполнителя

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu F., Camilli L., Wang T. et. al. // Carbon. 2018. V. 132. P. 78–84.
2. Yu Y.-H., Lin Y.-Y., Lin C.-H. et. al. // Polymer Chem. 2014. V. 5. № 2. P. 535–550.
3. Aneja K.S., Bohm S., Khanna H.M. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 42. P. 17879–17888.
4. Qi K., Sun Y., Duan H. et. al. // Corrosion Sci. 2015. V. 98. № 5. P. 500–506.
5. Li J., Cui J., Yang Y. et. al. // Compos. Sci. Techn. 2016. V. 129. № 1. P. 30–37.
6. Kim H., Macosko C.W. // Polymer. 2009. V. 50. № 18. P. 3797–3809.
7. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
8. Nielsen L.E. // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 5. P. 929–942.
9. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
11. Дику Р.А. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М. М.: Химия, 1980. С. 147–179.
12. Андриевский Р.А. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.
13. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: “Спутник +”, 2020. 292 с.
14. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Мин-ва Обороны СССР, 1991, 404 с.
15. Bharadwaj R.K. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 26. P. 9189–9192.
16. Compton O.C., Kim S., Pierre et. al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 11. P. 4759–4763.