

**Конденсирленген
күй физикасы
және материалтану
проблемалары**

**Физика
конденсированного
состояния и проблемы
материаловедения**

**Condensed
Matter
Physics and Materials
Science Problems**

УДК 539.23:548.12

Г.А. Байғаринова, М.М. Мырзабекова, М. А. Тулегенова, Н.Р. Гусейнов, А.М. Ильин*

ННЛОТ, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: ilyinar@mail.ru

Получение и исследование новых композитных материалов полимер-графен

В работе представлены результаты компьютерного моделирования и расчетов энергетических характеристик нескольких возможных стабильных конфигураций, обеспечивающих жесткую связь полимерной матрицы с графеновыми структурами в композитных материалах. Проведены измерения механических и электрических свойств образцов композитов на основе нескольких типов полимеров (полиэтилен, поливиниловый спирт, полидиметилсилоксан, эпоксидная смола) с наполнителями из графена и его производных наноструктур. Для исследования структуры и свойств полученных образцов были выбраны такие методы анализа, как спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая микроскопия и измерение микротвердости по методу Кнупа. Результаты теоретических расчетов систем «полимер-графеновые структуры» хорошо согласуются с данными предварительных экспериментов и исследований твердости и прочности. Хорошая взаимосвязь углеродных наноструктур с полимерной матрицей обеспечивает эффективную передачу нагрузки от полимерного материала углеродной наноструктуре и, в конечном счете, приводит к повышению прочностных характеристик композита. Показано, что добавление графена и его производных наноструктур – оксида графена и графита - в качестве армирующего вещества в полимерную матрицу значительно увеличивает механические свойства и уменьшает электрическое сопротивление получаемых композитов.

Ключевые слова: графен, оксид графена, полимерные композиты, механические свойства.

Г.А. Байғаринова, М.М. Мырзабекова, М.А. Төлегенова, Н.Р. Гусейнов, А.М. Ильин
Жаңа полимер-графен композитті материалдарын алу және зерттеу

Берілген жұмыста композитті материалдарда графен құрылымдары бар полимерлі матрицамен берік байланысты қамтамасыз ететін бірнеше мүмкін болатын тұрақты конфигурациялардың компьютерлік модельдерінің және энергетикалық сипаттамалар есептерінің нәтижелері келтірілген. Графеннің және оның туынды нанокұрылымының толтырушыларына тұратын полимерлердің (полиэтилен, поливинилды спирт, полидиметилсилоксан, эпоксидтік смола) бірнеше түрлерінің негізіндегі композит үлгілерінің механикалық және электрлік қасиеттерінің өлшеулері келтірілген. Алынған үлгілердің құрылымы мен қасиеттерін зерттеу үшін комбинациялық шашыраудың спектроскопиясы, оптикалық микроскопия және Кнуп әдісі арқылы микрокатылықты өлшеу анализ әдістері тандалған. «Полимер-графен құрылымдары» жүйесінің теориялық есептеулерінің нәтижелері алдын ала тәжірибе апаратын және қаттылық пен беріктігін зерттеу нәтижелерімен жақсы үйлеседі. Көмертік нанокұрылымдарының полимерлі матрицамен өзара жақсы байланысы полимерлі материалдың көміртек нанокұрылымдарына жүктеменің эффективті берілуін қамтамасыз етеді, нәтижесінде композиттік беріктік қасиеттерінің жоғарылауына алып келеді. Полимерлі матрицаға беріктік қасиет беретін зат ретінде графеннің және оның графен оксиді мен графит ретінде келетін туынды нанокұрылымдарының қосылуы алынатын композиттердің механикалық қасиеттерін айтарлықтай жоғарылататындығы және электр кедергісін төмендететіндігі көрсетілген.

Түйін сөздер: графен, графид оксиді, полимер композиттері, механикалық қасиеттер.

G.A. Baigarinova, M.M. Myrzabekova, M.A. Tulegenova, N.R. Guseinov, A.M. Ilyin
Obtaining and research of new composite materials polymer-graphene

This paper presents the results of computer simulation and calculations of the energy characteristics of several possible stable configurations, providing rigid connection of the polymer matrix with graphene structures in composite materials. The measurements of mechanical and electrical properties of composite sample based on several types of polymers (polyethylene, polyvinyl alcohol, polydimethylsiloxane and epoxy resin) with fillers of graphene and its derivative nanostructures were performed. To study of samples' structure and properties such methods of analysis as Raman spectroscopy, optical microscopy and microhardness testing (Knoop method) were chosen. The results of theoretical calculations of "polymer-graphene structures" systems are in good agreement with preliminary experiments and hardness and strength measurements. Good interconnection of carbon nanostructures with a polymer matrix provides an effective load transfer from the polymer material and the carbon nanostructure, ultimately leads to an increase of the strength characteristics of the composite. It is shown that the addition of graphene and its derivative nanostructures - graphite and graphene oxide - as reinforcing material in a polymer matrix significantly increases the mechanical properties and reduces the electric resistance of the resulting composite.

Keywords: graphene, graphene oxide, polymer composites, mechanical properties.

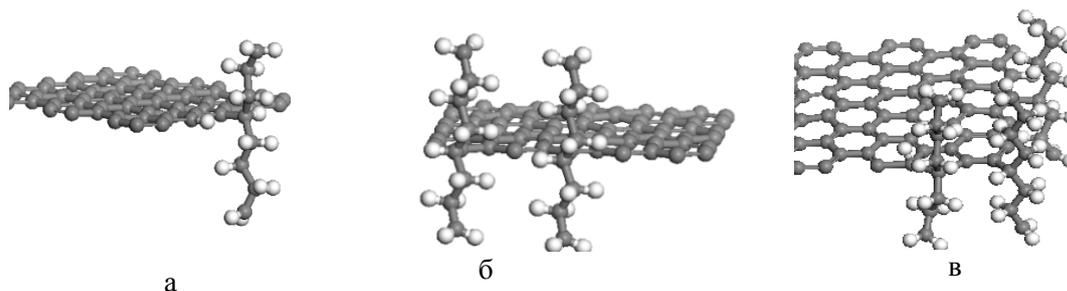
Введение

Углеродные наноструктуры, в частности графен, и его производные в последнее время рассматриваются как весьма перспективные материалы для новых технологий. В значительной мере это относится к созданию композитов на основе различного типа матриц, например полимеров или металлов. Это связано с тем, что графен, а также его родственные структуры, обладая исключительно благоприятным сочетанием физических и механических характеристик с малой плотностью, способны придать композитам совершенно новые физико-механические свойства. В ряде недавних работ [1-6] уже было показано, что их использование в качестве наполнителя для различных матричных материалов позволяет существенно изменить такие характеристики, как механическая прочность, жёсткость, электропроводность, магнитные свойства и т.д. В то же время, на наш взгляд, недостаточно изучены энергетические и структурные особенности формирования композитов типа полимер-графен, что представляется исключительно важным для более глубокого понимания физических механизмов модификации свойств в системах матрица-графеновый наполнитель [7-10]. В настоящей работе приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований физико-механических свойств композитных материалов на основе различных типов полимеров с наполнителями из графена и родственных структур. Были построены компьютерные

модели нескольких возможных стабильных конфигураций для различных полимерных матриц с наполнением графеновыми фрагментами и проведены квантово-механические расчеты (теория функционала плотности) их энергетических и структурных характеристик. Аналогичные расчеты для графеновых структур с дефектами предсказывают возможность существенного улучшения адгезии к полимерам по сравнению с идеальными структурами. В том, что касается экспериментальной части работы, в ней представлены результаты измерений механических свойств и электропроводности полимерных композитов.

Компьютерное моделирование и расчеты

В этой части статьи рассмотрены компьютерные модели наиболее вероятных типов возможных конфигураций из графена и мало-слойного графена (few-layer graphene) и молекул полимеров. В качестве модельных полимерных структур были использованы широко распространенные полимеры – полиэтилен (ПЭ) и полидиметилсилоксан (ПДМС). В первую очередь, в качестве вероятных зон присоединения молекул полимера к графеновым нанофрагментам рассматривались края графеновых наноструктур, при предположении существования именно там большого количества свободных связей. На рисунке 1 представлены возможные конфигурации, в которых фрагменты молекул ПЭ могут быть связаны с «zig-zag» краем графена (перпендикулярно краю).



а) отдельный фрагмент молекулы ПЭ на край. Энергия связи $E_b = 5,5$ эВ; б) пара молекул ПЭ при параллельном расположении с энергией связи $E_b = 5,3$ эВ; в) фрагменты молекул ПЭ присоединенные на «zig-zag» и «arm-chair»

Рисунок 1 - Конфигурации молекула ПЭ – «zig-zag» край графена

Исследования энергетических характеристик таких структур показали, что в определенных условиях возможно формирование ковалентных связей между фрагментами графена и молекул ПЭ. Для осуществления этого создавались контактные зоны между молекулами ПЭ и графеновыми фрагментами (рис.1). Выполненные методом DFT расчеты показали, что на первом этапе в контактной зоне происходит переход одного или двух атомов водорода из молекулы ПЭ на краевые атомы углерода в структуре графена, в результате чего появляются свободные связи на молекуле полимера. После этого форми-

руется связь С-С между молекулой ПЭ и краевыми атомами графена. На рисунке 1 показаны также энергетически стабильные конфигурации с компактным расположением нескольких молекул ПЭ.

На рисунке 2 представлен случай, когда фрагмент молекулы ПЭ расположен параллельно краю «zig-zag». Следует отметить явное изменение пространственного расположения атомов водорода на молекуле ПЭ и ее деформацию. Полная энергия связи фрагмента ПЭ с «zig-zag» краем графена для данной геометрии равна $E_b = 18$ эВ, т.е. примерно 2.5 эВ на каждый атом С в молекулярной цепочке.

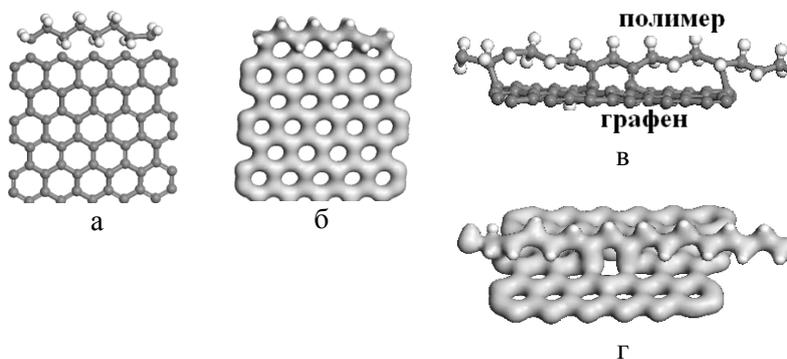
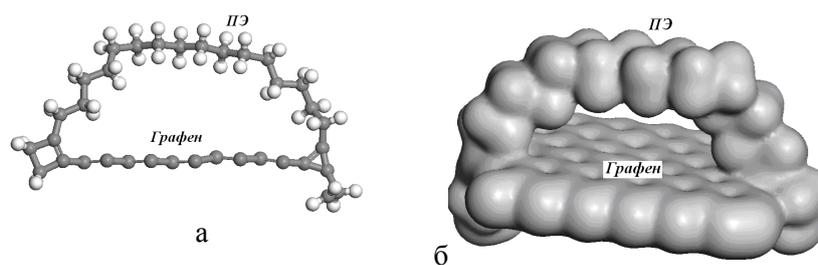


Рисунок 2 – а) молекула вдоль «zig-zag»: атомная структура; б) распределение электронного заряда; в) молекула на поверхности графена с вакансией (вверху); д) распределение электронного заряда ($0,7 \text{ el} / \text{Å}^3$)

Расчеты показали, что при расположении молекулы параллельно поверхности идеального графена энергия связи в основном определяется Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, и образование прочных связей возможно лишь на концах графенового фрагмента. Моделирование и расчет конфигурация с дефектом (вакансией) в

структуре графена (рис.2) показало, что в этом случае возможно формирование ковалентных связей между молекулой и атомами углерода в зоне дефекта ($E_b = 2,5 \text{ eV}$). Рисунок 3 иллюстрирует конфигурацию «замыкания» графеновым фрагментом типичной молекулярной «петли» в ПЭ матрице.



а) атомная структура петлевой конфигурации молекулы ПЭ;
б) распределение электронного заряда при плотности $\rho = 0.7 \text{ el/\AA}^3$

Рисунок 3 – Энергия связи фрагмент молекулы ПЭ-графен 8,5 эВ.

Расчеты подтверждают, что конфигурация, показанная на рисунке 3, с замкнутой графеновым фрагментом петель обладает более высокой ме-

ханической жесткостью структуры. На рисунке 4 представлены некоторые результаты компьютерного моделирования системы ПДМС-графен.

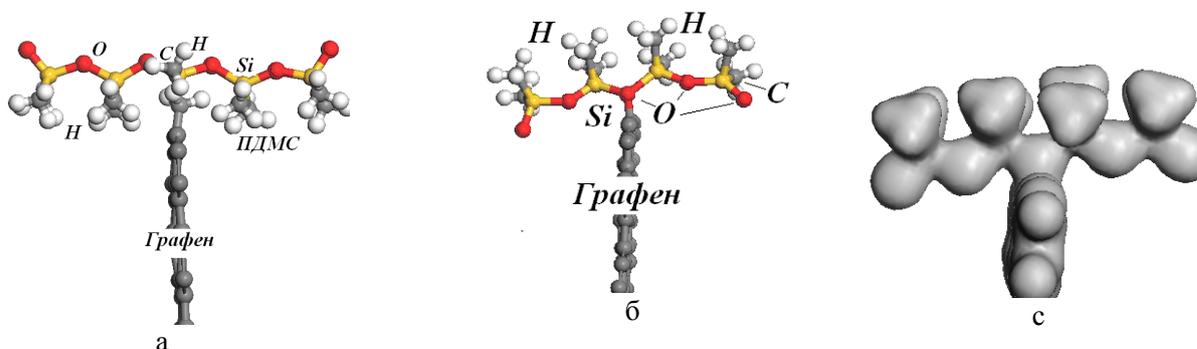


Рисунок 4 – Модели конфигурации соединения молекулы ПДМС с графеном: а) связь типа C-C; б) связь типа C-O; в) распределение электронного заряда при плотности $\rho = 0.7 \text{ el/\AA}^3$

Рисунок 4 иллюстрирует, что, в отличие от молекул ПЭ, для ПДМС существуют два различных возможных способа присоединения молекулы ПДМС к графену. Рисунок 4а показывает возможность образования связи типа C-C между атомами углерода из структуры графена и из молекулы полимера, в то время как на рисунке 4б представлен вариант соединения через связь типа C-O, формирующуюся между атомом C из структуры графена и атомом кислорода из молекулы полимера. Энергия связи для второй конфигурации меньше на 2.1 эВ.

Эксперименты

Материалы и результаты исследований

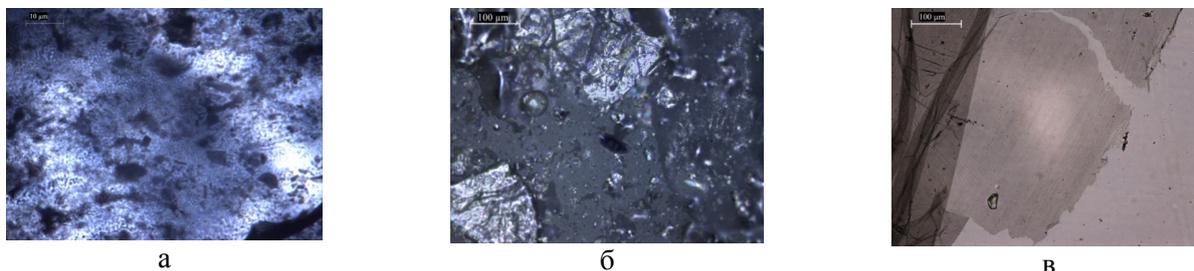
Для создания композитов использовались несколько типов полимерных матриц –

полиэтилен (ПЭ), ПВХ, эпоксидная смола. Экспериментальный образец ПЭ формировался в виде «сэндвич» из двух тонких пленок толщиной $\sim 3 \text{ мкм}$, между которыми были распределены графеновые фрагменты. Из микрофотографии, представленной на рисунке 5а, видно, что распределение графеновых фрагментов с плотностью $6 \cdot 10^6 \text{ част/см}^2$ было достаточно однородным.

Далее в качестве полимера используется поливиниловый спирт (ПВС), который представляет собой искусственный, водорастворимый, термопластичный полимер, являющийся превосходным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером. Он обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью. ПВС стабилен в отношении масел, жиров и органических

растворителей. Принимая во внимание указанные качества, ПВХ был отобран для использования в экспериментах в качестве

матрицы. Сформированная в итоге пленка из раствора графитового порошка и ПВХ представлена на рисунке 5б.

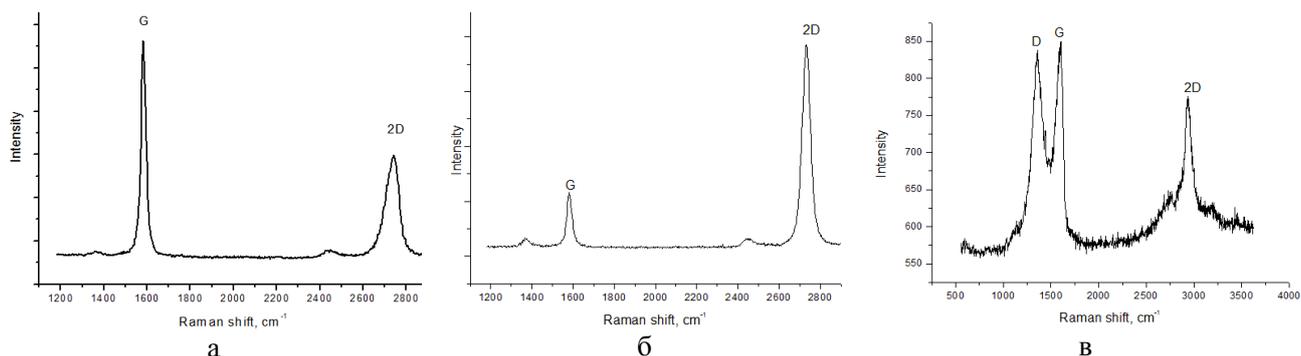


а) композит графен-полиэтилен; б) графитовой пыли и ПВХ на отражение; в) композит графен-ПВХ.

Рисунок 5 – Оптические микрофотографии пленок

Кроме того, в ходе работы был получен новый композит графен-ПВХ. Графен был получен методом химического парофазного осаждения на медной подложке и затем перенесен на пленку. В результате чего получен композит ПВХ-графен-ПВХ (рис. 5в), обла-

дающий электропроводностью (поверхностное сопротивление снижается от 10^{12} до 25 Мом*см), прозрачностью и высокими механическими свойствами. На рисунке 6 представлены рамановские спектры графита, графена и оксида с характерными для них пиками G и 2D.



а) графита; б) графена; в) оксида графена

Рисунок 6 – Рамановские спектры с характерными пиками G и 2D:

Следующим этапом работы было получение композитных материалов с наполнителем из оксида графена. Приготовление таких композитов проводилось путем введения определенного количества оксида графена в раствор

ПВХ. На рисунке 7а представлены типичные микрофотографии таких композитов. Рисунок 7б иллюстрирует внешний вид композита на основе эпоксидной смолы E-300 с графитовыми чешуйками средним размером 8×8 мкм.

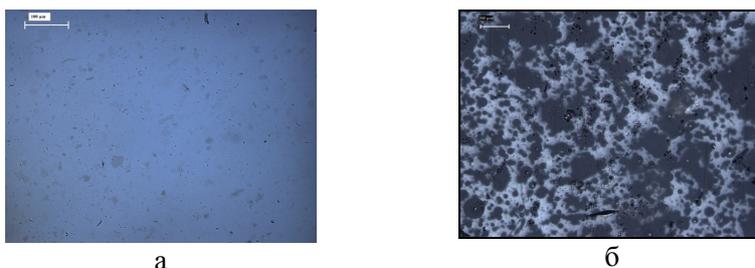


Рисунок 7 – Оптические микрофотографии композитных пленок: а) ПВХ-оксид графена; б) эпоксидная смола – графитовые чешуйки

Обсуждение результатов

Представленные выше результаты компьютерного моделирования и квантово-механические расчеты систем полимер-графен хорошо согласуются с данными предварительных экспериментов, проводившихся на нескольких типах распространенных полимеров промышленного производства. Показано, что исполь-

зование графена и малослойных графеновых структур в качестве наполнителя для различных матричных материалов позволяет заметно улучшить такие характеристики материала, как механическая прочность, жёсткость, электропроводность. На рисунке 8 приведены значения твердости по Кнупу (НК) композитов в зависимости от концентрации оксида графена.

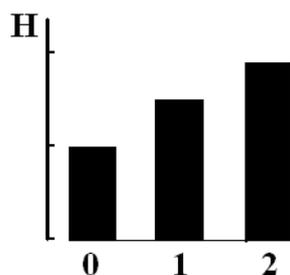


Рисунок 8 – Гистограмма значений микротвердости композитных материалов на основе полимера ПВС с графеновыми наполнителями: 0 - исходный полимер, 1 - полимер+оксид графена $n=4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, 2 - полимер+оксид графена $n=8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$

Исходя из результатов измерений микротвердости образцов, добавление графеновых структур привело к значительному увеличению твердости. Кроме того, добавление графеновых структур также увеличивает прочностные характеристики, т.к. при испытаниях с большими нагрузками на пленке из ПВС образовывались трещины, а при добавлении

малослойного графена при значительных нагрузках трещинообразования не наблюдается. При добавлении большего количества оксида графена концентрация графеновых структур увеличивается, в связи с этим возрастают значения твердости. На рисунке 9 представлены значения твердости по Кнупу (НК) композитов эпоксидная смола-графит.

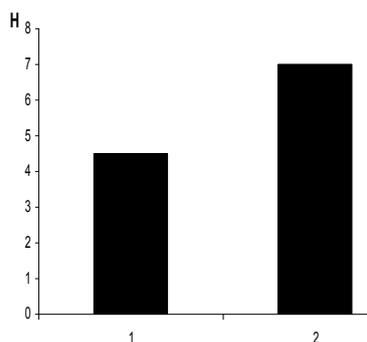


Рисунок 9 – Гистограмма значений микротвердости композитных материалов на основе эпоксидной смолы с графитовыми чешуйками: 1 – исходный полимер, 2 – полимер + графит

Заключение

Измерения механических свойств, полученные в экспериментах образцов различных полимерных композитов с графеновыми наполнителями, хорошо согласуются с данными недавних публикаций других авторов.

Наблюдающиеся в различных полимерных материалах сходные изменения физико-механических свойств свидетельствуют о проявлении общих физических механизмов, действующих в системе полимерная матрица-графеновая структура. Для лучшего

понимания физической основы таких процессов взаимодействия было использовано компьютерное моделирование, построены несколько возможных типичных конфигу-

раций и выполнены квантово-механические оценки энергетических и структурных характеристик для систем полимер- “few-layer” графен.

References

1. Yang Y., Rigdon W., Huang X., Li X. Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. // *Sci. Reports*, 3, 2086, (2013) doi: 10.1038/srep 02086.
2. Stankovich S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 442, 282-286 (2006).
3. Fang M., Wang K.G., Lu H.B. et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. // *J.Mater.Chem.* 19, 7098-7105 (2009).
4. Shahil K.M., Balandin A.A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. // *Nano Lett.* 12, 861-867 (2012).
5. Chatterjii I.S. et al. Crystalline and tensile properties of carbon nanotubes and graphene reinforced polyamid -12 fibers. // *Chem.Phys. Lett.* 557, 92 (2013).
6. Chatterjii I.S. et al. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. // *Chem.Phys.Lett.*, 2012, 531,6.
7. Ilyin A.M. Computer Simulation of Carbon- and Graphene-Metal Nanostructures. In: “Computer Simulation: Applications, Technologies”, Ed. B.Nemanjik, “Nova_Sci.Publish.”, NY, USA, 2013. ISBN: 978-1-62257-580-0.
8. Ilyin A.M. Computer Simulation of Radiation Defects in Graphene and Relative Structures. ”InTech”, “Graphene Simulation”, Ed. J. R. Gong, 2011, P. 39-52, ISBN 978-953-307-556-3.
9. Ilyin A.M., Guseinov N.R., Nemkaeva R.R., Tsyganov I.A., Asanova S.B., Kudryashov V.V. Bridge-Like Radiation Defects in Few-Layer Graphene // *Nuclear Instruments & Methods Phys.Res.B*, 315 (2013) 192-196.
10. Ilyin A.M. and Beall G.W. Computer Simulation of Graphene-Metal Composite Induced by Radiation // *NanoTech Conference & Expo -2011, Boston, USA, June 13-16, 2011, Proceedings, V1, Ch.5., “Composite Materials”*. – P. 574-576.