

УДК 541.64

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЛАКТИДА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2024 г. А. И. Александров^а, В. В. Ткачев^а, В. Г. Шевченко^{а,*}, А. Н. Озерин^а,
С. З. Роговина^б, А. А. Берлин^б

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

*e-mail: shev@ispm.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 16.07.2024 г.

Принята в печать 30.07.2024 г.

Двумя независимыми методами в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций и жидкофазным методом в хлороформе получены композиции полилактид–восстановленный оксид графена разного состава. Обнаружен эффект изменения частоты механически активированного тока, заключающийся в том, что импульсы электрического тока, возникающие при быстром разрушении типа реологического взрыва, отличаются по частотным характеристикам для полилактида и его композиций с восстановленным оксидом графена. Продemonстрировано различие релаксационных характеристик их частотных спектров, соответствующих наблюдаемым процессам переноса заряда.

DOI: 10.31857/S2308114724010069, EDN: MFVLRX

ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемый алифатический эфир полилактид (ПЛА) является продуктом полимеризации молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов, и представляет собой сополимер поли(L-молочной кислоты) и поли(D,L-молочной кислоты). Соотношение этих изомеров определяет свойства ПЛА, т.е. полимер может быть либо аморфно-кристаллическим, либо аморфным. В основном исследования, направленные на улучшение свойств ПЛА, проводятся на аморфно-кристаллических полимерах [1].

По своим механическим характеристикам ПЛА близок к синтетическим термопластичным полимерам, что обуславливает различные области его практического внедрения. ПЛА активно используют при производстве упаковочных материалов для пищевых продуктов, изготовления одноразовой посуды, емкостей для контейнеров, блистерных упаковок для лекарств и т.д. Также ПЛА широко применяют в биомедицине, хирургии и фармацевтике, в частности при разработке

препаратов различного медицинского назначения, включая имплантаты, тканево-инженерные каркасы, мембраны, в том числе для адресной доставки лекарственных веществ [2].

Основными недостатками ПЛА при его использовании в биомедицине являются гидрофобность, которая может инициировать воспалительные процессы в организме, малое количество функциональных групп, что ограничивает клеточную адгезию, служащую важным фактором при построении полимерных каркасов, и его подверженность гидролитическому разложению.

Создание композиций ПЛА с участием в качестве нанонаполнителей различных графеновых производных, а именно восстановленного оксида графена (ВОГ), представляет собой перспективное направление работ, направленных на получение материалов с новыми свойствами.

Линейная зонная структура наполнителя, устойчивая относительно кулоновского взаимодействия, и нулевая запрещенная зона приводят к уникальным оптическим, электрон-фононным

и термоэлектрическим свойствам получаемых композиций [3–5]. При этом деформации растяжения и сжатия могут существенно изменять электронную систему углеродной сетки ВОГ и способствовать возникновению запрещенной зоны, а локальные изменения углов и длины связей сопровождаться возмущениями электронной подсистемы графена [3].

Цель настоящей работы — исследование влияния производных графена на частотные характеристики электронного транспорта при импульсной механической активации композитов ПЛА–ВОГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полилактид марки “4043D” (“Nature Works”, США) с $M_w = 1.3 \times 10^5$, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ и прозрачностью 2.1%; в качестве наполнителя — восстановленный оксид графена, синтезированный по методике [6].

Согласно результатам выполненного рентгенографического анализа, измеренное значение межплоскостного расстояния d_{002} , отвечающего расстоянию между пачками графитовых слоев, для исследованного образца ВОГ составило 0.358 нм, что близко к значению $d_{002}(A) = 0.351$ нм для эталонного образца А аморфного углерода [7] и существенно превышает величину $d_{002}(C) = 0.338$ нм для эталонного образца кристаллического графита С [7]. Рассчитанные значения размера кристаллитов $L_c(002)$ в направлении перпендикулярно плоскости слоев (толщина пачки) равнялись 1.9 нм, что эквивалентно 6–7 параллельно уложенным графитовым слоям, размера кристаллитов $L_a(10)$ в направлении вдоль плоскости слоев (средний диаметр пачки) для образца ВОГ — 3.5 нм.

Композиции ПЛА–ВОГ с содержанием ВОГ 0.25 мас. % получали в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций в смесителе закрытого типа “Brabender®” (Германия) при 170°C , с содержанием ВОГ 15 мас. % — синтезировали жидкофазным способом. Для этого к раствору ПЛА в хлороформе добавляли расчетное количество ВОГ и перемешивали под действием ультразвука в течение 30 мин при температуре 20°C . Затем растворитель удаляли на роторном испарителе, а смесь сушили до постоянной массы. Для последующих исследований композиций, полученных твердофазным и жидкофазным способами, на лабораторном прессе “Carver CH 4386.4010” при температуре 190°C и давлении 10 МПа отпрессовали пленки толщиной 0.3 мм.

Дифрактограммы изучаемых объектов в больших углах рассеяния регистрировали на

дифрактометре “Bruker D8 Advance”, оборудованном 1D-детектором “LynxEye” ($\lambda = 0.1541$ нм, фокусирующий германиевый монохроматор, схема съемки “на просвет”).

Обработку дифрактограмм, анализ профиля рефлексов и их разделение на рефлексы, относящиеся к аморфной фазе (рассеяние в виде широкого гало) и к кристаллической фазе (узкие рефлексы) проводили с помощью программ “DIFFRAC.EVA” и “TOPAS 4.2” (“Bruker AXS”). Степень кристалличности полимерной матрицы W исследуемых материалов рассчитывали из дифрактограмм ПЛА и композитов ПЛА–ВОГ по соотношению

$$W = I_{кр} / (I_{кр} + I_{ам}),$$

где $I_{кр}$ и $I_{ам}$ — сумма интегральных интенсивностей кристаллических рефлексов и аморфных гало ПЛА на соответствующих дифрактограммах.

Для изучения возникающих электронных импульсов при механическом воздействии применяли специальную ячейку высокого давления, помещенную в машину сжатия ИС-500. Для механической активации выбрали режим реологического взрыва разгрузки (режим RVR), при котором на образец вначале действует одноосная нагрузка (скорость сдвигания 1.0 ГПа/с), а потом следует резкий сброс давления (за 10^{-7} с = 0.1 мкс) при заданном давлении P_{RVR} (в данном случае $P_{RVR} = 3$ ГПа). На рис. 1 приведена схема установки, на которой проводили эксперименты:

Установка представляет собой ячейку, отделенную от прессового оборудования и состоящую из наковален Бриджмена (2), стальной обоймы (3) и пуансонов (4), изолированных от обоймы, между которыми располагается

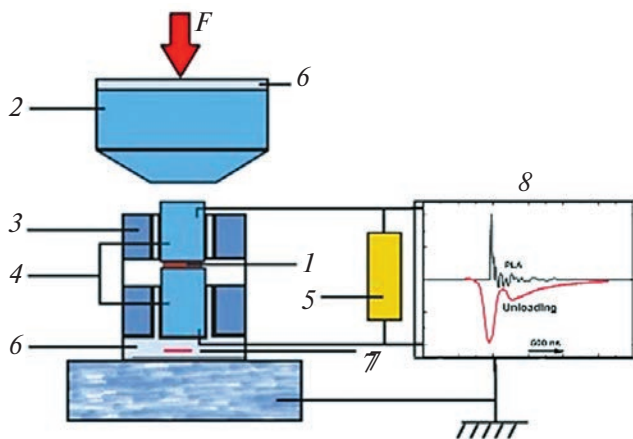


Рис. 1. Экспериментальная установка.

исследуемый образец (1), изоляции (6), в которую вмонтирован планарный пьезодатчик (7) для измерения давления на образец. Пуансоны через сопротивление нагрузки $R = 50$ Ом (5) соединены с двухканальным цифровым осциллографом “Tektronix MSO 200” (8), также к осциллографу подключен пьезодатчик. Ячейка позволяет регистрировать импульс тока $J(t) = RU(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце. Соответственно на осциллографе регистрируются импульсы напряжения $U(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На схеме установки на “экране” осциллографа приведены импульс разгрузки и импульс от реологического взрыва исходного ПЛА (интенсивности нормированы к максимальным значениям для каждого импульса). Частотные спектры импульсов от композитов и ПЛА, т.е. для сигналов, возникающих при реологическом взрыве ПЛА и композитов ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 и 15 мас. %, показаны на рис. 2. Проведено преобразование Фурье и получены частотные спектры, огибающие отдельные полосы [8].

Приведенная схема измерений аналогична методу диэлектрической спектроскопии в режиме “time domain” [9], когда на образец подается ступенчатое напряжение, а далее сигнал подвергается преобразованию Фурье, и результирующая частотная зависимость представляет собой

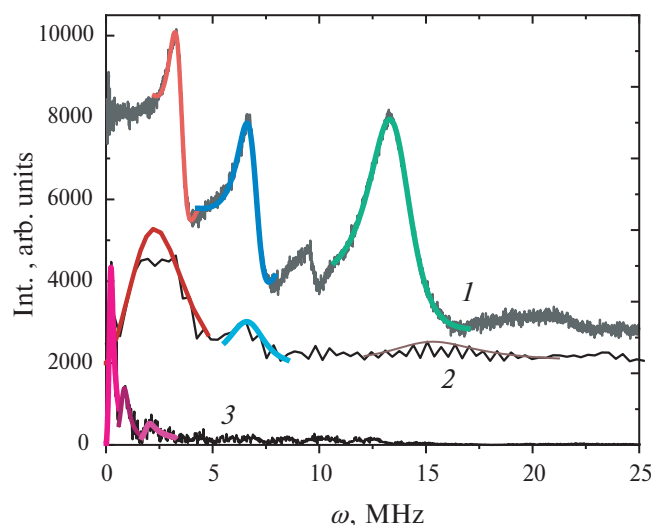


Рис. 2. Частотные спектры электромагнитного импульса при механическом воздействии на ПЛА (1) и композиты ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 (2) и 15 мас. % (3). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$. В данном случае в роли ступенчатого напряжения (внешнее возмущение) выступает внешний механический импульс. Полагая, что частотные спектры (рис. 2) пропорциональны $\epsilon''(\omega)$, их можно анализировать, используя обобщенную диэлектрическую функцию Гавриилиака–Негами [10]. Поскольку формализм описания спектров в рамках метода Гавриилиака–Негами по формуле (1) справедлив для одиночной линии спектра независимо от того, принадлежит эта линия процессу излучения или поглощения, то отдельные полосы радиочастотного излучения были аппроксимированы по этой формуле. Результаты отражены на рис. 3а–в. Полученные коэффициенты $\log f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b приведены в табл. 1 (f_0 – частота в максимуме полосы излучения; $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, где ϵ_s и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость соответственно; a и b – параметры симметричного и асимметричного уширения формы спектра).

Определены также характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения $\tau_0 = 1 / (2\pi f_0)$:

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + \left(\frac{if}{f_0}\right)^a\right]^b} \quad (1)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau / \tau_0)^{ab} \sin(b\theta)}{\left[\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2a} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^a \cos(a\pi) + 1\right]^{b/2}}, \quad (2)$$

$$\text{где } \theta = \arctan \left| \frac{\sin(b\pi)}{(\tau / \tau_0)^a + \cos(a\pi)} \right|.$$

На рис. 3г видно, что с увеличением концентрации наполнителя наиболее вероятное время релаксации каждой из полос спектра тоже увеличивается (при содержании ВОГ 15 мас. % более чем на порядок).

Дифрактограммы ПЛА и композиций ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 и 15 мас. % до и после импульса упругих волн представлены на рис. 4. Видно, что исходная аморфная структура ПЛА и композиции ПЛА–ВОГ с содержанием 0.25 мас. % после импульса упругих волн остается практически неизменной, поскольку на всех дифрактограммах этих образцов (рис. 4а, 4б, 4г, 4д) присутствуют только широкие аморфные гало с неизменным угловым положением и относительной интенсивностью.

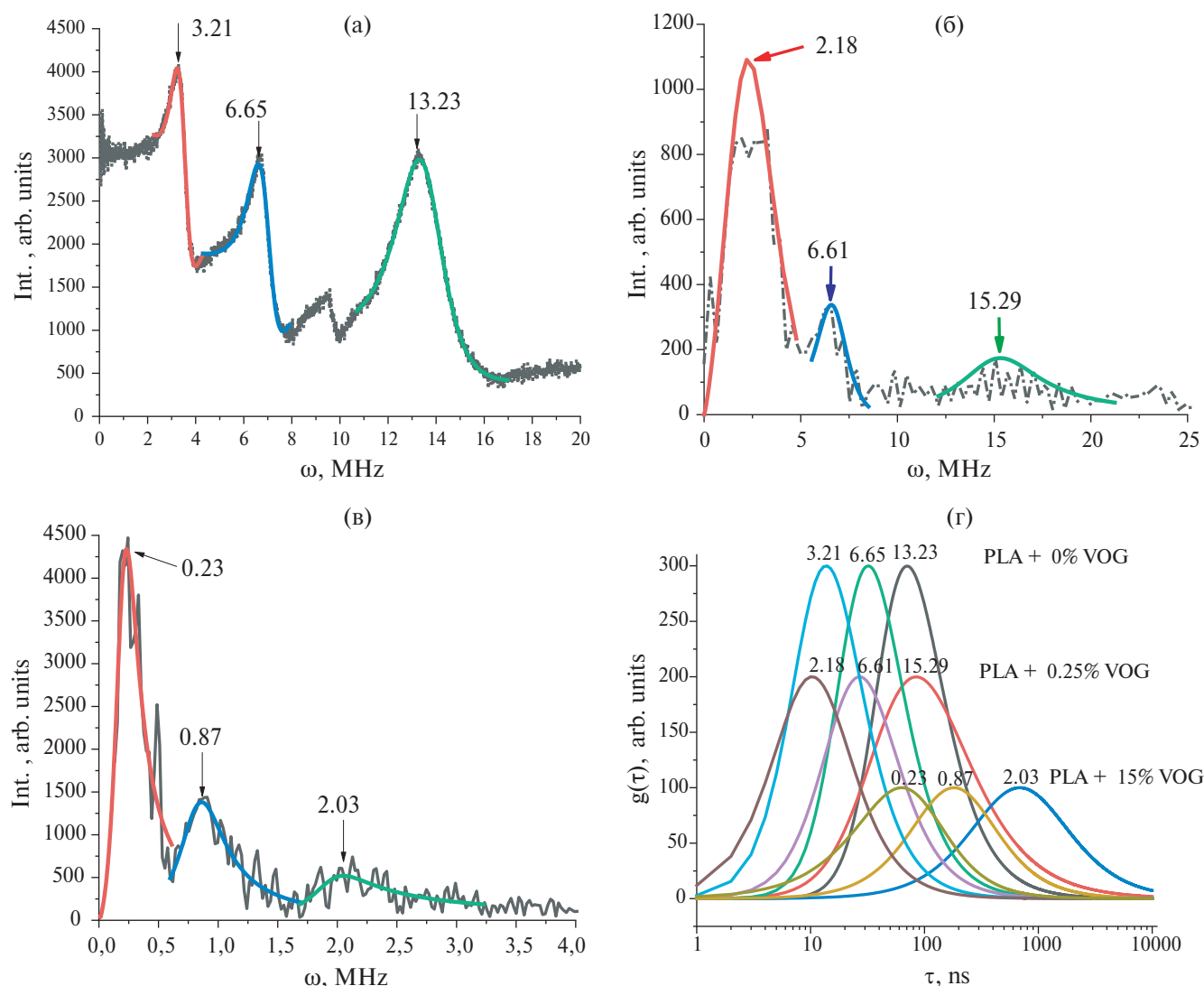


Рис. 3. Частотные спектры электромагнитного импульса ПЛА (а), композитов ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 (б) и 15 мас. % (в), а также функции распределения времен релаксации для полос радиочастотного излучения композита ПЛА–ВОГ (г) с содержанием последнего 0 (1), 0.25 (2) и 15 мас. % (3).

Таблица 1. Значения коэффициентов $\log f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b для функции Гаврилика–Негами

Полосы излучения, МГц	$\log f_0$	$\Delta\epsilon$	a	b	τ_0 , нс
3.21 (1_0)	6.56	141.96	1.77	2.34	43.5
2.18 (1_0.25)	6.53	1058.32	1.22	2.10	46.1
0.23 (1_15)	5.36	3743.67	1.48	1.0	685.1
6.65 (2_0)	6.84	79.39	1.86	1.92	22.7
6.55 (2_0.25)	6.83	76.67	1.79	1.29	23.3
0.87 (2_15)	5.93	688.83	1.70	0.96	185.9
13.23 (3_0)	7.13	265.52	1.86	1.36	11.6
15.29 (3_0.25)	7.18	53.85	1.81	0.98	10.4
2.03 (3_15)	6.29	248.55	1.84	0.63	81.1

Примечание. Приведенные значения позволяют построить кривые распределения времен релаксации $g(\tau)$ от τ для полос, номера которых даны в скобках (%) и соответствуют полосам на рис. 4 (характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$).

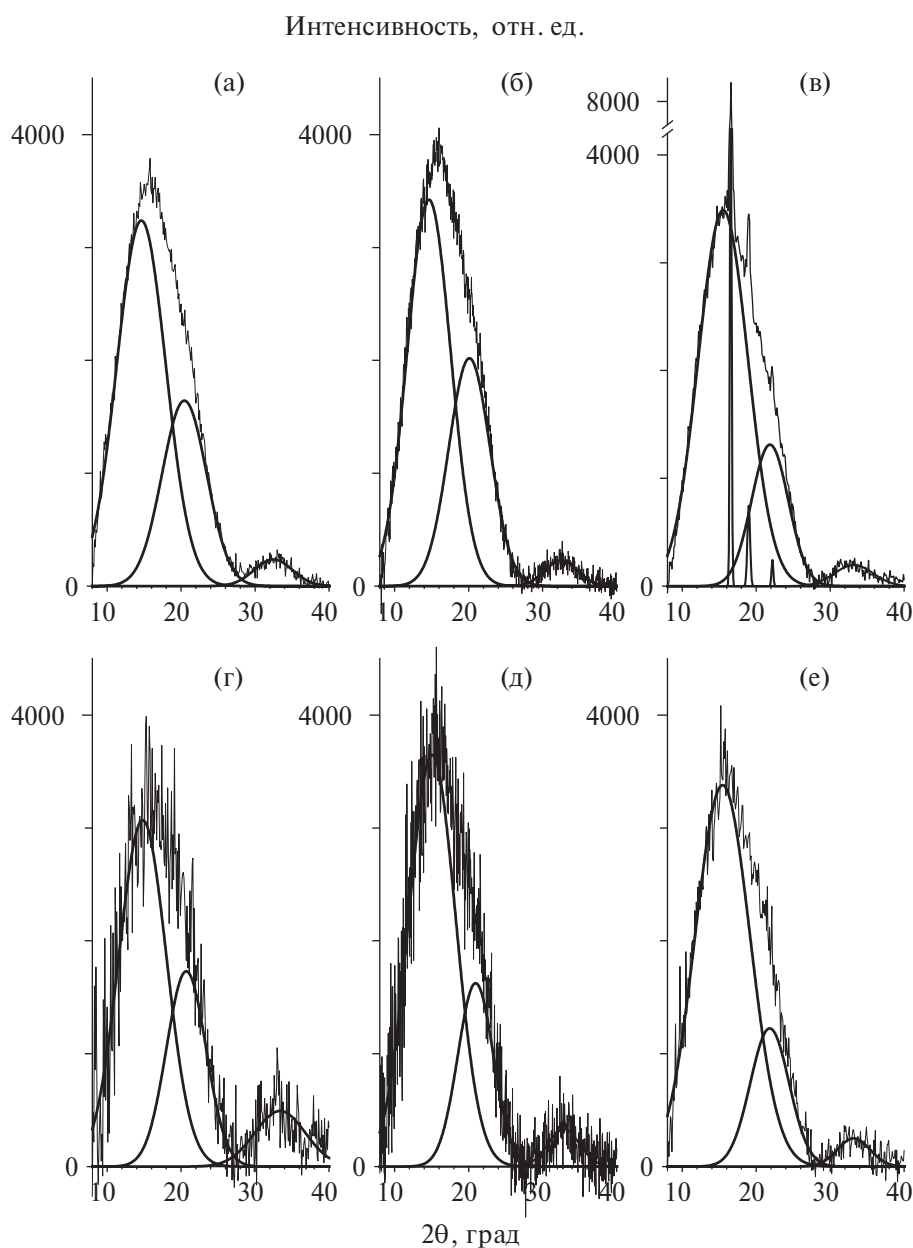


Рис. 4. Дифрактограммы ПЛА (а, г) и композиций ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 0.25 (б, д) и 15 мас. % (в, е) до (а–в) и после импульса упругих волн (г–е).

Вместе с тем аморфно-кристаллическая структура ПЛА–ВОГ с содержанием 15 мас. % (степень кристалличности $W = 5\%$) после импульса упругих волн полностью аморфизуется. На дифрактограмме исходного образца (рис. 4в) присутствуют три узких рефлекса (значения угла дифракции $2\theta = 16.7^\circ$, 19.1° и 22.3°), которые согласно результатам работы [11] соответствуют рефлексам α -формы кристаллической фазы ПЛА с индексами Миллера 200/110, 203 и 015 соответственно). После импульса упругих волн

кристаллические рефлексы полностью исчезают, и на дифрактограмме в этом случае остаются только два широких аморфных гало (рис. 4е).

Отличия в поведении композиций при внешнем механическом воздействии можно объяснить различием их проводимости: в то время как композит, содержащий 0.25 мас. % ВОГ, является диэлектриком, при концентрации же 15 мас. % ВОГ — это полупроводник (рис. 5). При малых значениях концентрации наполнителя формирующиеся заряды локализованы в ловушках

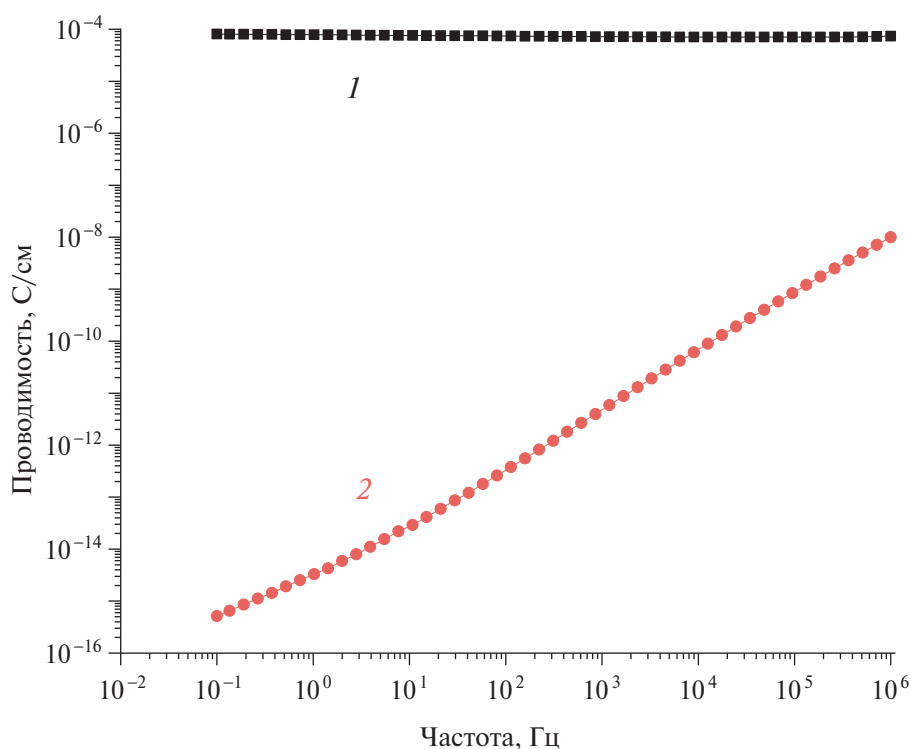


Рис. 5. Зависимость проводимости исследованных композитов ПЛА–ВОГ с содержанием последнего 15 (1) и 0.25 мас. % (2) от частоты.

с малым временем релаксации. При увеличении концентрации образуются фрагменты проводящего кластера достаточно большого размера и соответственно с увеличенным временем релаксации носителей заряда.

При воздействии импульсов упругих волн (реологический взрыв, поданный извне импульс упругой волны или реологический взрыв разгрузки) в аморфном полимере возникают нанобъемы (нанополости), а в кристаллическом полимере разрушается кристаллическая структура, и в аморфной фазе возникают нанобъемы (нанополости) [12]. Вероятно, что и аморфный ПЛА (или аморфная фаза закристаллизованного ПЛА) дает только низкочастотные полосы, связанные с ансамблем нанопор, наличие которых было установлено ранее для полипропилена и полистирола [12]. Таким образом, при малых значениях концентрации ВОГ “забивается” в малые поры, которые дают относительно слабый сдвиг по частоте в сравнении с матричным полимером. С увеличением концентрации ВОГ поры, в которые он попадает, увеличиваются, а частота их колебаний соответственно уменьшается. При больших содержаниях ВОГ образуются нанопроволоки, частота их колебаний самая низкая. В пользу этой модели свидетельствует изменение

времени релаксации “первых” максимальных полос излучения в радиочастотном диапазоне, а именно, время релаксации возрастает с увеличением концентрации ВОГ, который, заполняя нанопоры, гасит частоту колебания их стенок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для композита полилактид–восстановленный оксид графена установлен эффект изменения частоты механически активированного тока: импульсы электрического тока, возникающие при быстром разрушении типа “реологический взрыв”, отличаются по частотным характеристикам для матричного полимера и композита. Также выявлено различие релаксационных характеристик частотных спектров, соответствующих наблюдаемым процессам переноса заряда.

Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что графитоподобная структура ВОГ хорошо упорядочена. В то же время качество графитоподобной структуры далеко от идеального, на что указывает увеличенное значение межплоскостного расстояния d_{002} , отвечающего расстоянию между пачками графитовых слоев.

При воздействии импульсов упругих волн в аморфном полимере возникают нанобъемы (нанополости), а в кристаллическом полимере разрушается кристаллическая структура, и в аморфной фазе возникают нанобъемы (нанополости).

Различное поведение композиций при внешнем механическом воздействии может объясняться их проводимостью. При малых значениях концентрации наполнителя формирующиеся заряды локализованы в ловушках с малым временем релаксации. При увеличении концентрации образуются фрагменты проводящего кластера достаточно большого размера, соответственно с увеличенным временем релаксации носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код темы FFSM-2024-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Geever L., Killion J., Lions J.* // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. P. 1057.
2. *Shetty S., Shetty N.* // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 1120202.
3. *Novoselov K.S., Geim A.K.* // Science. 2004. V. 306. P. 666.
4. *Castro Neto A.N., Guinea F., Peres M.M., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109.
5. *Ivanovskii A.I.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 1.
6. *Rogovina S.Z., Gasymov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Ermolaev I.M., Shevchenko V.G., Shapagin V.A., Arbutov A.A.* // Mechan. Comp. Mater. 2023. V. 58. № 6. P. 845.
7. *Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M.* // Carbon. 2004. V. 42. № 4. P. 701.
8. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Ozerin A.N.* // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 502. Part 2. P. 19.
9. Broadband Dielectric Spectroscopy / Eds by F. Kremer, A. Schönhals. Berlin: Springer Int. Publ., 2003. P. 48.
10. *Havriliak S., Negami S.A.* // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
11. *Brizzolara D., Cantow H.J., Diederichs K., Keller E., Domb A.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 191.
12. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Shevchenko V.G., Ozerin A.N.* // Chinese J. Polym. Sci. 2020. V. 39. P. 601.