

07,14

Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей

© А.К. Микитаев, Г.В. Козлов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: i_dolbin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2014 г.
В окончательной редакции 24 ноября 2014 г.)

Предложена принципиально новая перколяционная модель для описания экстремальной зависимости степени усиления от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Показано, что для этого нанонаполнителя порог перколяции и порог агрегативности практически совпадают по шкале концентраций. Экстремум указанной зависимости со структурной точки зрения обусловлен изменением типа армирующей компоненты (от межфазных областей к каркасу углеродных нанотрубок). С математической точки зрения поведение степени усиления описывается общим перколяционным соотношением с заменой критических индексов у порога перколяции. Ни функционализация нанонаполнителя, ни предварительная обработка ультразвуком не изменяют качественно исследуемую зависимость.

1. Введение

В настоящее время известно достаточно много работ (например, [1–3]), в которых выявлена экстремальная зависимость модуля упругости нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от содержания нанонаполнителя при очень малых концентрациях ($< 0.01 \text{ wt.}\%$) последнего. Этот эффект обычно объясняется агрегацией углеродных нанотрубок и достижением ими порога перколяции [2,3]. Однако эти объяснения носят чисто качественный характер и не учитывают специфические особенности агрегации углеродных нанотрубок.

Авторы [4] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и третьего подмножеств связаны с фрактальной размерностью этих кластеров d_f следующими уравнениями:

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \quad (1)$$

$$\nu = \frac{2}{d_f}, \quad (2)$$

$$t = \frac{4}{d_f}. \quad (3)$$

Напомним, что и структура полимерной матрицы [5], и каркас углеродных нанотрубок выше порога перколяции [6] являются перколяционными системами. Из уравнений (1)–(3) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с ее фрактальной размерностью [4].

Авторы [7] конкретизировали указанные выше подмножества применительно к структуре полимерных композитов следующим образом: первым подмножеством ($n = 1$) в полимерной матрице является каркас перколяционного кластера или кластерная сетка физических

зацеплений матрицы; вторым ($n = 2$) — рыхлоупакованная матрица, в которую погружена кластерная сетка; третьим ($n = 4$) — каркас частиц наполнителя, что является спецификой полимерных композитов (нанокompозитов).

Цель настоящей работы состоит в применении рассмотренной выше перколяционной модели для количественного описания экстремальной зависимости степени усиления от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки [1].

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен анализ результатов, полученных авторами работы [1], где в качестве нанонаполнителя были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр $16.6 \pm 3.9 \text{ nm}$ и длину $1.20 \pm 0.6 \mu\text{m}$. Указанные МУНТ функционализировались группами $-\text{OH}$ для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в исследуемых нанокompозитах варьировалось в пределах $0.065\text{--}1.30 \text{ wt.}\%$ [1].

Нанокompозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокompозитов толщиной $75 \mu\text{m}$ получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером $10 \times 2.5 \text{ mm}$ [1].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокompозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 K и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [1].

Авторы [1] получили существенное улучшение механических свойств нанокompозитов ПММА/МУНТ в

случае малого объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_n < 0.005$: повышение модуля упругости на 94%, прочности — на 373%, вязкости — на 1282%, удлинения при разрушении — на 526%. Однако при $\varphi_n > 0.005$ наблюдается резкий спад этих характеристик, т.е. все указанные свойства проходят через максимум. Авторы [1] не дали количественной трактовки указанного эффекта и ограничились предположением, что он обусловлен агрегацией нанонаполнителя при $\varphi_n > 0.005$.

В работе [8] методами рентгеноструктурного анализа были исследованы нанокомпозиты полиамид-6/МУНТ с содержанием МУНТ 0.5 wt.%. Обнаружено, что структура как функционализированных, так и нефункционализированных МУНТ в полимерной матрице примерно одинакова и представляет собой кластер, внешне напоминающий макромолекулярный клубок. Более того, было показано [8], что механические свойства нанокомпозитов полиамид-6/МУНТ с функционализированными и нефункционализированными нанотрубками различаются незначительно. Однако авторы [8] также ограничились только констатацией этого факта.

В работе [9] получено следующее перколяционное соотношение, позволяющее рассчитать модуль упругости нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^a, \quad (4)$$

где E_n и E_m — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c — постоянный коэффициент, равный ~ 2.9 для углеродных нанотрубок [9], φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, b_α — безразмерный коэффициент, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокомпозите, a — показатель степени.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [9]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{CNT}}, \quad (5)$$

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_{CNT} — плотность углеродных нанотрубок, которая в случае наночастиц определяется следующим образом [9]:

$$\rho_{CNT} = 188(D_{CNT})^{1/3} [\text{kg/m}^3], \quad (6)$$

где диаметр углеродных нанотрубок D_{CNT} дается в нм.

Как известно [2,3], до порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерной матрице армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокомпозита являются межфазные плотноупакованные области [10], размер которых может на порядок и более превышать величину D_{CNT} , а при $\varphi_n > \varphi_c$, (где φ_c — порог перколяции) таким элементом является перколяционный каркас углеродных нанотрубок. Это означает, что, согласно приведенной выше классификации [7], при $\varphi_n < \varphi_c$ армирующим элементом является первое подмножество

($n = 1$), а при $\varphi_n > \varphi_c$ — третье ($n = 4$). Поскольку для перколяционных кластеров величина d_f близка к 2.5 [11], в качестве показателя a будут использованы классические перколяционные индексы β и t , равные 0.4 и 1.7 соответственно [12].

Далее для корректного применения указанных перколяционных индексов в качестве показателя a в уравнении (4) необходимо определить порог перколяции углеродных нанотрубок φ_c . Наиболее простым способом такой оценки является следующее уравнение [13]:

$$\varphi_c = 0.6 \left(\frac{D_{CNT}}{L_{CNT}} \right), \quad (7)$$

где L_{CNT} — длина углеродных нанотрубок.

Уравнение дает величину $\varphi_c \approx 0.0083$ для рассматриваемых МУНТ. Отметим, что для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки существует, как минимум, еще две критические концентрации нанонаполнителя. Первая из них, φ_n^{cr} , связана со специфическим для сильно анизотропных углеродных нанотрубок типом агрегации — формированием кольцеобразных структур с радиусом R_{CNT} [6,14]. Величина φ_n^{cr} связана с формированием „замкнутых“ кольцеобразных структур (аналог кластеров углеродных нанотрубок, постулированных в работах [6,8]), радиус которых R_{CNR}^{cr} определяется исходя из чисто геометрических соображений

$$R_{CNR}^{cr} = \frac{L_{CNT}}{2\pi}. \quad (8)$$

Далее величину φ_n^{cr} можно рассчитать из уравнения [15]

$$\varphi_n^{cr} = \frac{\pi L_{CNT} r_{CNT}^2}{(2R_{CNR}^{cr})^3}, \quad (9)$$

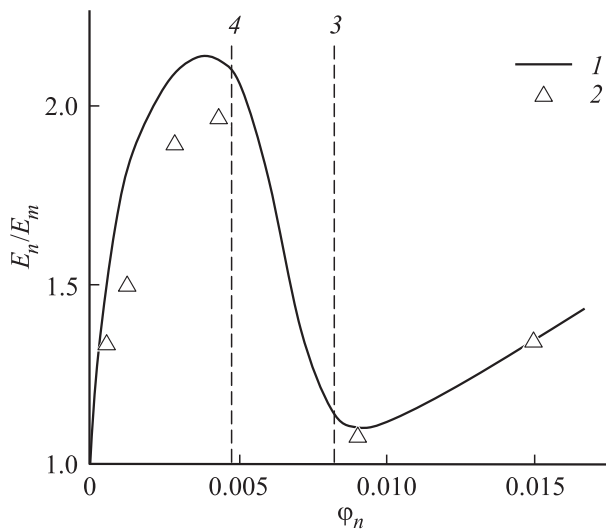
где r_{CNT} — радиус углеродных нанотрубок.

Вторая из указанных критических концентраций нанонаполнителя, φ_n^{ag} , связана с началом агрегации нанонаполнителя вообще. При рассмотрении агрегативной устойчивости в дисперсных системах предложено следующее уравнение [16]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a_{st}^2}, \quad (10)$$

где σ_m — поверхностная энергия, $\gamma \approx 10$ — безразмерная константа, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, a_{st} — размер структурной единицы.

Уравнение (10) имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию теплового движения, отнесенную к поверхности структурной единицы. Самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрорегерогенная система устойчива), если выражение (10) превышает поверхностную энергию порядка 0.01–0.10 J/m² в системе (энергетический выигрыш от участия частицы в тепловом движении превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы) [16].



Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (12) и (13) (1) и полученной экспериментально [1] (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Вертикальными штриховыми линиями показаны критические концентрации нанонаполнителя: 3 — φ_c ; 4 — φ_n^{cr} и φ_n^{ag} .

Уравнение (10) получено при условии 100% содержания дисперсных частиц, и поэтому для нанокомпозитов, имеющих малое содержание таких частиц, требуется модификация этого уравнения следующего вида:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a_{st}^2 \varphi_n^{ag}} \quad (11)$$

Если в качестве a_{st} принять величину диаметра углеродных нанотрубок D_{CNT} и взять среднее значение $\sigma_m \approx 0.05 \text{ J/m}^2$ [15], то можно оценить величину φ_n^{ag} с помощью уравнения (11). Как показали оценки согласно уравнениям (9) и (11), значения φ_n^{cr} и φ_n^{ag} примерно равны и составляют величину ~ 0.0047 . Указанное равенство подтверждает, что процесс формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок является специфическим типом агрегации для этого нанонаполнителя [6,14].

Исходя из отмеченного выше можно записать соотношение (4) для $\varphi_n < \varphi_c$ в виде

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^\beta \quad (12)$$

и для $\varphi_n > \varphi_c$ в виде

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2.9\varphi_n b_\alpha)^t, \quad (13)$$

где коэффициент b_α принят равным 3.

На рисунке приведено сравнение экспериментально полученной [1] и рассчитанной согласно уравнениям (12) и (13) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Вертикальные штриховые

линии на рисунке показывают критические концентрации нанонаполнителя, оцененные выше. Как можно видеть, получено хорошее качественное и количественное согласие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 8%, что сравнимо с погрешностью эксперимента при определении модуля упругости для рассматриваемых нанокомпозитов [1]). Особо следует остановиться на использовании двух постоянных коэффициентов (2.9 и 3.0) в уравнении (13), которые отсутствуют в (12). Постоянный коэффициент 2.9 по своему физическому смыслу является отношением относительных долей межфазных областей и нанонаполнителя, а значение $b_\alpha = 3.0$ принято потому, что функционализация МУНТ повышает уровень межфазной адгезии по сравнению с совершенной (по Кернеру) адгезией, для которой $b_\alpha = 1.0$ [9]. Это означает, что оба указанных параметра учитывают перенос приложенного к образцу нанокомпозита механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица–нанонаполнитель, что необходимо в силу указанного выше обстоятельства: при $\varphi_n > \varphi_c$ армирующим элементом становится перколяционный каркас углеродных нанотрубок. При $\varphi_n < \varphi_c$ армирующим элементом является полимерная матрица, имеющая модифицированную введением нанонаполнителя структуру, и учет описывающих межфазное взаимодействие параметров не нужен. Отметим, что отсутствие коэффициентов 2.9 и 3.0 в уравнении (13) не изменит картину качественно, а только увеличит расхождение между теорией и экспериментом до 12.3%.

В заключение укажем на очень важное с практической точки зрения обстоятельство. Функционализация углеродных нанотрубок не изменяет общей картины: выше порога перколяции углеродных нанотрубок наблюдается резкий спад модуля упругости как для функционализированного [1], так и для нефункционализированного [2,3] нанонаполнителя. Аналогичный эффект наблюдался и в случае предварительной обработки нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки ультразвуком [17]. Следовательно, независимо от типа обработки решающую роль в механическом поведении нанокомпозитов играет структура нанонаполнителя.

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложена перколяционная модель, учитывающая изменение типа армирующей компоненты и типа межфазных взаимодействий структуры нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции нанонаполнителя. Эта модель позволяет описать зависимость модуля упругости от содержания нанонаполнителя для указанных нанокомпозитов в рамках общего уравнения с заменой только перколяционных индексов и дает хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом. Ни функционализация нанонаполнителя, ни предварительная обработка ультразвуком качественно

не изменяют форму зависимости степени усиления от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Список литературы

- [1] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1608 (2006).
- [2] Б.А. Комаров, Э.А. Джавадян, В.И. Иржак, А.Г. Рябенко, В.А. Лесничая, Г.И. Зверева, А.В. Крестинин. *Высокомолекуляр. соединения А* **53**, 897 (2011).
- [3] Я.И. Эстрин, Э.Р. Бадамшина, А.А. Грищук, Г.С. Кулагина, В.А. Лесничая, Ю.А. Ольхов, А.Г. Рябенко, С.Н. Сульянов. *Высокомолекуляр. соединения А* **54**, 568 (2012).
- [4] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. *Синергетика композитных материалов. НПО ОРИУС, Липецк (1994).* 154 с.
- [5] Г.В. Козлов, М.А. Газаев, В.У. Новиков, А.К. Микитаев. *Письма в ЖТФ* **22**, 16, 31 (1996).
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
- [7] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, G.E. Zaikov. *Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers.* Nova Science Publ., Inc., N. Y. (2011). 223 p.
- [8] C. Zhao, G. Hu, R.S. Justice, D.W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C.C. Han. *Polymer* **46**, 5125 (2005).
- [9] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений.* Наука, М. (2009). 278 с.
- [10] А.Л. Свистков, Л.А. Комар, G. Heinrich, B. Lauke. *Высокомолекуляр. соединения А* **50**, 903 (2008).
- [11] Е. Федер. *Фракталы.* Мир, М. (1991). 248 с.
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *УФН* **117**, 401 (1975).
- [13] M. Foygel, R.D. Morris, D. Anez, S. French, V.L. Sobolev. *Phys. Rev. B* **71**, 10, 104 201 (2005).
- [14] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, З.М. Жирикова, В.З. Алоев, Ю.Н. Карнет. *Механика композиционных материалов и конструкций* **18**, 131 (2012).
- [15] V. Bridge. *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 102 (1989).
- [16] В.А. Смирнов, Е.В. Королев, А.И. Альбакасов. *Нанотехнологии в строительстве* **4**, 17 (2011).
- [17] G.V. Kozlov, Z.M. Zhirikova, V.Z. Alov, G.E. Zaikov. *Chem. Chem. Technol.* **8**, 1, 57 (2014).