

06

Структурная трактовка изменения свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции нанонаполнителя

© Г.В. Козлов, И.В. Долбин[†]

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004 Нальчик, Россия
[†] e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2019 г.
В окончательной редакции 20 марта 2019 г.
Принято к публикации 22 апреля 2019 г.

Структура нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки может быть охарактеризована размерностью каркаса нанонаполнителя, которая служит прямым показателем уровня его агрегации. Процесс формирования такого каркаса рассмотрен как результат взаимодействия матричного полимера и углеродных нанотрубок, что позволяет определить его размерность в рамках фрактального анализа. Обнаружено, что размерность каркаса углеродных нанотрубок изменяется как качественно, так и количественно у их порога перколяции, отражая разный уровень агрегации. Указанная размерность однозначно определяет степень усиления рассматриваемых нанокompозитов и их структурное состояние как системы.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, структура, каркас нанонаполнителя, уровень агрегации, степень усиления, фрактальная размерность.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48176.101-19

Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки [1] и графены [2] рассматриваются как наиболее перспективные нанонаполнители для полимерных нанокompозитов. Этот постулат базируется на исключительно высоких механических свойствах и большой степени анизотропии этих нанонаполнителей [3]. Однако свойства нанокompозитов, наполненных этими нанонаполнителями, не всегда оправдывают оптимистические ожидания. Это обусловлено хорошо известным фактом: нанокompозиты представляют собой структурно сложные системы, чьи свойства определяются значительным числом факторов, часто взаимосвязанных между собой — агрегацией (структурой) нанонаполнителя в полимерной матрице, его ориентацией межфазными эффектами и т.п. [4].

Как хорошо известно [5,6], для упомянутых выше анизотропных нанонаполнителей наблюдается общий эффект: при очень малых содержаниях нанонаполнителя реализуется сильное улучшение механических свойств, которое далее сменяется их резким дискретным снижением. Обычно этот эффект связывается с достижением нанонаполнителем своего порога перколяции φ_c [6,7]. Однако количественная структурная модель этого эффекта еще не разработана. С физической точки зрения достижение φ_c означает переход структуры нанонаполнителя от системы отдельных его агрегатов к их непрерывному каркасу [8]. Кроме того, следует учитывать еще один очень важный структурный аспект, а именно все основные структурные компоненты полимерных нанокompозитов (полимерная матрица [9], агрегаты на-

нонаполнителя [1], каркас частиц нанонаполнителя [10] и т.д.) являются фрактальными объектами, что делает обязательным их описание в рамках фрактального анализа [11]. Поэтому целью настоящей работы является количественное описание в рамках фрактального анализа структурного перехода нанонаполнителя (углеродных нанотрубок) у порога перколяции и моделирование влияния этого перехода на модуль упругости нанокompозитов.

Методика эксперимента

В настоящей работе выполнен анализ результатов, полученных авторами работы [5], где в качестве нанонаполнителя были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр 16.6 ± 3.9 нм и длину 1.20 ± 0.6 мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами —ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 0.065–1.30 wt.% [5].

Нанокompозиты ПММА/УНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокompозитов толщиной 75 мкм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером 10×2.5 мм [5].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокompозитов ПММА/УНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели

Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [5].

Результаты и их обсуждение

Как хорошо известно [1,4,12,13], углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозитов формируют кольцеобразные структуры (или их фрагменты) радиуса R_{CNT} , которые являются фрактальными объектами. Величину R_{CNT} можно определить с помощью следующего уравнения [14]:

$$b_\alpha = 56(R_{\text{CNT}}^2 - 0.022), \quad (1)$$

где b_α — безразмерный параметр, который является характеристикой уровня межфазной адгезии, а R_{CNT} определяется в μm .

Параметр b_α определен с помощью перколяционного соотношения [15]

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2.8b_\alpha\varphi_n)^{1.7}, \quad (2)$$

где E_n и E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, принятое для рассматриваемых нанокompозитов согласно данным работы [5].

Формирование каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя ниже и выше порога перколяции существенно различается. В первом случае указанный каркас формируется как результат взаимодействий агрегатов (кольцеобразных структур углеродных нанотрубок) и полимерной матрицы, а во втором — как результат взаимодействий агрегатов углеродных нанотрубок между собой. Это обстоятельство позволяет определить размерность каркаса частиц нанонаполнителя D_N следующим образом [16]:

$$D_N = \frac{d(2D_1 - D_2)}{d + 2(D_1 - D_2)}, \quad (3)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), D_1 и D_2 — размерности взаимодействующих при формировании каркаса нанонаполнителя структурных компонент.

Как следует из приведенного выше краткого обсуждения, ниже порога перколяции углеродных нанотрубок ($\varphi_n < \varphi_c$) $D_1 = d_f$ и $D_2 = D_f$, где d_f и D_f — фрактальные размерности структуры полимерной матрицы и агрегатов (кольцеобразных структур) углеродных нанотрубок соответственно, а выше порога перколяции ($\varphi_n \geq \varphi_c$) $D_1 = D_2 = D_f$.

Рассмотрим методы расчета размерностей d_f и D_f . Величину d_f можно определить, согласно уравнению [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu_n), \quad (4)$$

где ν_n — коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотно-

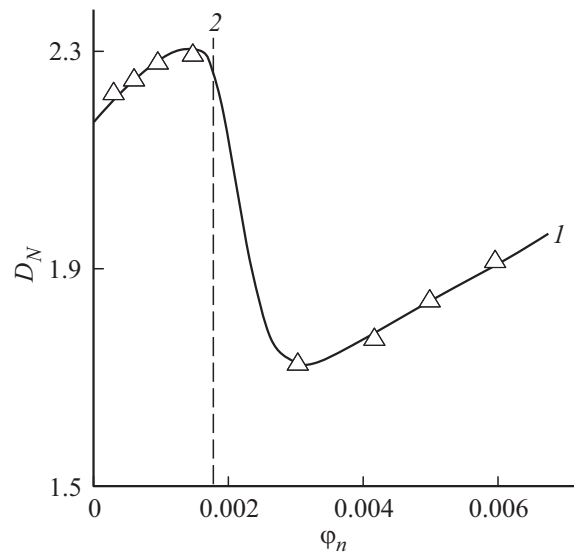


Рис. 1. Зависимость размерности каркаса углеродных нанотрубок D_N от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПММА/МУНТ. Вертикальная штриховая линия 2 указывает порог перколяции углеродных нанотрубок φ_c .

шения [9]:

$$\frac{\sigma_Y}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu_n)}, \quad (5)$$

где σ_Y и E — предел текучести и модуль упругости полимерного материала.

Размерность D_f определена применением следующего уравнения, полученного в рамках модели необратимой агрегации [17]:

$$R_{\text{CNT}} = 3.4\varphi_n^{-1/(d-D_f)}, \quad (6)$$

где R_{CNT} задается в nm .

На рис. 1 приведена зависимость размерности каркаса углеродных нанотрубок в полимерной матрице D_N от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПММА/МУНТ. Как можно видеть, при $\varphi_n = \varphi_c$ происходит резкий спад размерности D_N , обусловленный изменением взаимодействий углеродные нанотрубки—полимерная матрица на взаимодействия углеродных нанотрубок между собой. Величину порога перколяции φ_c наиболее просто можно оценить следующим образом [18]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12} \left(\frac{d_{\text{CNT}}}{2L_{\text{CNT}}} \right), \quad (7)$$

где d_{CNT} и L_{CNT} — диаметр и длина углеродных нанотрубок, а значение φ_c при указанных выше величинах d_{CNT} и L_{CNT} равно 0.0018 (указано вертикальной штриховой линией 2 на рис. 1).

Авторы [7,10] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и третьего подмножеств связаны с размерностью этих

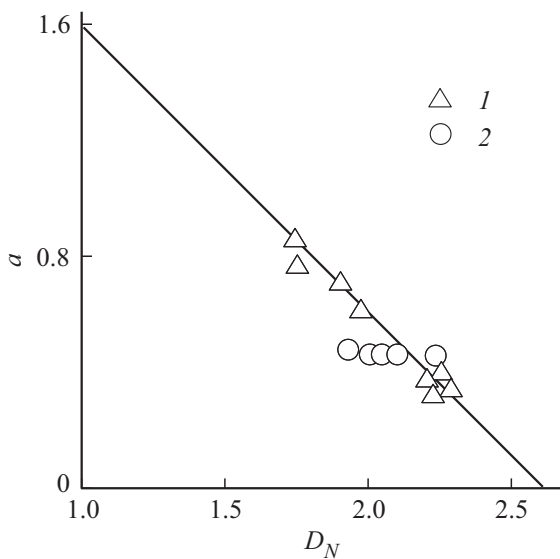


Рис. 2. Зависимость критического индекса a в уравнении (11) от размерности каркаса углеродных нанотрубок D_N для нанокompозитов ПММА/МУНТ (1) и ПА-6/УНТ (2).

кластеров d_f следующими соотношениями:

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{2}{d_f}, \quad (9)$$

$$t = \frac{4}{d_f}. \quad (10)$$

Из уравнений (8)–(10) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с ее фрактальной размерностью [7]. В работе [7] были конкретизированы указанные выше подмножества применительно к структуре полимерных нанокompозитов следующим образом: первым подмножеством ($n = 1$) являются межфазные области, вторым ($n = 2$) — совокупность межфазных областей и нанонаполнителя и третьим ($n = 4$) — собственно наполнитель. В соответствии с этой градацией можно рассматривать истинные, промежуточные нанокompозиты и микрокомпозиты соответственно [19].

Общее перколяционное соотношение для определения степени усиления E_n/E_m нанокompозитов имеет следующий вид [7]:

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

где перколяционный индекс a близок (не обязательно равен) к критическим индексам перколяционной системы β , ν и t в зависимости от армирующей компоненты нанокompозитов. В рамках такой трактовки $a = 1/d_f$ при $\varphi_n < \varphi_c$ и $a = 2/d_f$ при $\varphi_n \geq \varphi_c$ [7].

На рис. 2 приведена зависимость индекса a , определенного указанным способом, от размерности каркаса углеродных нанотрубок D_N , рассчитанной согласно

Сравнение значений фрактальной размерности структуры нанокompозитов ПММА/МУНТ, определенных двумя методами

| φ_n | d_f , уравнение (4) | d_f , уравнение (15) |
|-------------|-----------------------|------------------------|
| 0.0003 | 2.703 | 2.704 |
| 0.0005 | 2.727 | 2.711 |
| 0.0010 | 2.769 | 2.726 |
| 0.0015 | 2.805 | 2.734 |
| 0.0030 | 2.631 | 2.533 |
| 0.0060 | 2.702 | 2.590 |

уравнению (3). Как следует из данных рис. 2, наблюдается линейное снижение a по мере роста D_N , предполагающее рост степени усиления E_n/E_m нанокompозитов при прочих равных условиях. Для проверки общности приведенной на рис. 2 корреляции $a(D_N)$ использованы данные работы [20] для нанокompозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки (ПА-6/УНТ), которые подтверждают предполагаемую общность, по крайней мере, для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Представленную на рис. 2 корреляцию $a(D_N)$ можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$a = 1.6 - (D_f - 1) \quad (12)$$

или

$$a = 2.6 - D_f. \quad (13)$$

Сочетание уравнений (11) и (13) позволяет получить формулу для определения степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{2.60 - D_f}. \quad (14)$$

Отметим, что уравнение (14) подтверждает постулат авторов [21], которые предположили, что свойства полимерных нанокompозитов контролируются структурой нанонаполнителя, формируемой в полимерной матрице. Кроме того, авторы [10] показали взаимосвязь размерностей d_f и D_N , определяемую следующим соотношением:

$$d_f = 1.86 + 0.38D_N. \quad (15)$$

Сравнение величин фрактальной размерности d_f структуры нанокompозитов ПММА/МУНТ, рассчитанных согласно уравнениям (4) и (15), приведено в таблице. Как следует из данных таблицы, указанные методы расчета d_f дали хорошее соответствие (их среднее расхождение составляет $\sim 2\%$). Уравнение (15) предполагает, что формирование каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя приводит к росту d_f и в интервале типичных значений $D_N = 1-3$ величина d_f варьирует в пределах 2.24–3.0. Отсутствие указанного каркаса ($D_N = 0$) может привести к формированию пористой полимерной матрицы нанокompозита ($d_f < 2$) и резкому снижению его степени усиления.

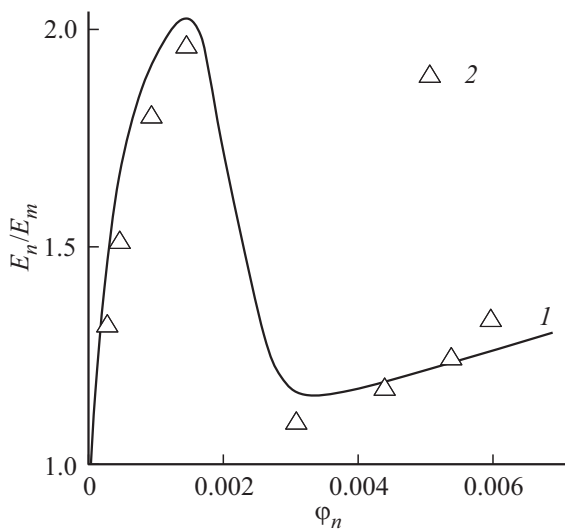


Рис. 3. Сравнение рассчитанной, согласно уравнению (14), (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (14) и полученной экспериментально зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ, которое показало хорошее соответствие предложенной модели и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 3\%$).

И в заключение рассмотрим физический смысл размерности D_N , наиболее общим определением которой является следующее соотношение [10]:

$$D_N = \frac{\ln N}{\ln \rho}, \quad (16)$$

где N — число частиц размером ρ .

Из уравнения (16) следует, что при фиксированном содержании частиц увеличение D_N определяет повышение N при одновременном снижении/уменьшении степени агрегации нанонаполнителя ρ . Именно величина ρ является наиболее важным фактором, определяющим свойства полимерных нанокомпозитов [15].

Заключение

Таким образом, результаты работы продемонстрировали, что структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице, характеризуемая фрактальной размерностью их каркаса, контролирует свойства нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Достижение порога перколяции нанонаполнителя приводит к существенным как качественным, так и количественным изменениям указанной размерности. Размерность каркаса углеродных нанотрубок определяет структурное состояние нанокомпозита как системы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Schaefer D.W., Justice R.S. // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 24. P. 8501–8517. DOI: 10.1021/ma070356w
- [2] Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. N 16. P. 6515–6530. DOI: 10.1021/ma100572e
- [3] Sun X., Sun H., Li H., Peng H. // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. N 37. P. 5153–5177. DOI: 10.1002/adma.201301926
- [4] Omid M., Hossein Rokni D.T., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasteh R. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. N 11. P. 3218–3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.05.007
- [5] Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. N 15. P. 1608–1614. DOI: 10.1002/adfm.200500855
- [6] Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J.N. // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. N 3. P. 581–587. DOI: 10.1039/c2nr33049k
- [7] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *ФТТ*. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 961–964. [Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Physics Solid State*. 2015. Vol. 57. N 5. P. 974–977. DOI: 10.1134/S1063783415050224]
- [8] Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Macosko C.W. // *J. Rheology*. 2007. Vol. 51. N 3. P. 429–450. DOI: 10.1122/1.2516399
- [9] Козлов Г.В. Фрактальная механика полимеров. М.: Изд-во Спутник+, 2016. 356 с.
- [10] Козлов Г.В., Долбин И.В. // *Известия вузов. Физика*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 151–154. [Kozlov G.V., Dolbin I.V. // *Russ. Phys. J.* 2018. Vol. 61. N 5. P. 974–978. DOI: 10.1007/s11182-018-1485-4]
- [11] Rammal R., Toulouse G. // *J. Phys. Lett.* 1983. Vol. 44. N 1. P. L13–L22. DOI: 10.1051/jphyslet:0198300440101300
- [12] Shady E., Gawayed Y. // *Composites Sci. Tech.* 2010. Vol. 70. N 10. P. 1476–1481. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.04.027
- [13] Martone A., Faiella G., Antonucci V., Giordano M., Zarrelli M. // *Composites Sci. Tech.* 2011. Vol. 71. N 8. P. 1117–1123. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.04.002
- [14] Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aboev V.Z., Karnet Yu.N. // *Intern. J. Nanomechan. Sci. Technol.* 2012. Vol. 3. N 2. P. 99–124. DOI: 10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v3.i2.10
- [15] Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
- [16] Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // *Phys. Rev. A*. 1984. Vol. 29. N 3. P. 1609–1611. DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1609
- [17] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *ДАН*. 2015. Т. 462. Вып. 1. С. 41–44. [Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Doklady Physics*. 2015. Vol. 60. N 5. P. 203–205. DOI: 10.1134/S102833581505002X]
- [18] Bridge B. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. Vol. 8. N 2. P. 102–103. DOI: 10.1007/BF00720265
- [19] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *ФТТ*. 2017. Т. 59. Вып. 7. С. 1418–1421. [Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Phys. Solid State*. 2017. Vol. 59. N 7. P. 1446–1449. DOI: 10.1134/S1063783417070149]
- [20] Gao J., Ikis M.E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. N 11. P. 3847–3854. DOI: 10.1021/ja0446193
- [21] Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. // *Soft. Matter*. 2008. Vol. 4. N 10. P. 2071–2079. DOI: 10.1039/b805314f