

06

## Условия получения высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки

© 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 8 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 20 сентября 2020 г.

Принято к публикации 21 сентября 2020 г.

Рассмотрены физические основы реализации высокомодульных и высокопрочных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки с механическими характеристиками, сравнимыми с таковыми для стали. Определены два основных фактора, позволяющих создание таких нанокompозитов — структура нанонаполнителя в полимерной матрице и достаточно высокое содержание нанонаполнителя. Фрактальная размерность указанной структуры должна быть близкой к размерности окружающего евклидова пространства, т.е. трем. Показано, что дополнительная вытяжка нанокompозита дает два положительных эффекта: снижение волнистости углеродных нанотрубок и повышение модуля упругости полимерной матрицы вследствие ориентации ее макромолекул.

**Ключевые слова:** высокомодульный нанокompозит, углеродные нанотрубки, модуль упругости, структура, фрактальный анализ.

DOI: 10.21883/JTF.2021.03.50521.121-20

### Введение

С момента своего появления в 1991 г. углеродные нанотрубки (УНТ) считались очень перспективным нанонаполнителем для создания полимерных нанокompозитов в силу своих базовых характеристик: высокого продольного модуля упругости, сильной анизотропии и большой удельной поверхности [1]. Однако на практике потенциально высокие показатели нанокompозитов полимер/УНТ реализуются редко, что в основном связано с рядом технологических факторов, основным из которых является агрегация исходных нанотрубок и их небольшое ( $< 5 \text{ mass.}\%$ ) содержание. Кроме того, сильное отрицательное влияние на свойства конечных нанокompозитов оказывает волнистость (непрямолинейность) УНТ [2]. Это обстоятельство предопределило разработку ряда технологических методов, позволяющих получение хорошо ориентированных волокон или листов УНТ и, в конечном итоге, высокомодульных и высокопрочных нанокompозитов полимер/УНТ [2–4]. Так, авторы [2] получили нанокompозиты бисмалеимид/УНТ (БМИ/УНТ) с объемным содержанием нанонаполнителя  $\varphi_n = 0.46$ , которые имеют модуль упругости 293 GPa и прочность 3.8 GPa, что сравнимо с показателями промышленных металлов, в частности, стали. Если учесть низкую плотность полученных таким образом нанокompозитов ( $1250 \text{ kg/m}^3$ ) по сравнению с металлами, то становится очевидным потенциал их применения в аэрокосмической промышленности, судо- и автомобилестроении и т.п.

Однако эти несомненные технологические достижения не получили должного теоретического обоснования, необходимого для моделирования, прогнозирования и

определения предельных характеристик рассматриваемых нанокompозитов. Если такие обоснования и проводились, то только на качественном уровне. Так, авторы [4] предложили пять фундаментальных критериев, реализация которых позволяет получить нанокompозиты полимер/УНТ высокого качества:

- 1) высокая степень анизотропии нанонаполнителя;
- 2) ориентация УНТ;
- 3) большое содержание нанонаполнителя;
- 4) высокая межфазная площадь (гомогенная дисперсия нанонаполнителя в полимерной матрице);
- 5) эффективный перенос механического напряжения между компонентами нанокompозита.

Более детальный анализ этих положений показывает, что не все они являются независимыми. Например, между критериями 4 и 5 имеется очевидная взаимосвязь [5]. Кроме того, этот анализ не включает аналитического физического аппарата, позволяющего получить количественное соотношение указанных показателей. Поэтому целью настоящей работы является теоретический анализ структуры и свойств нанокompозитов БМИ/УНТ, полученных специальными методами изготовления и имеющих исключительно высокие механические характеристики, в рамках общей для всех классов полимерных нанокompозитов фрактальной модели [6].

### 1. Методика эксперимента

В настоящей работе выполнен анализ результатов, полученных авторами [2]. Основным фактором используемой технологии получения нанокompозитов БМИ/УНТ

является распрямление обладающих определенной степенью волнистости УНТ перед внедрением их в полимерную матрицу. Для этой цели использованы ориентированные листы УНТ, полученных методом химического осаждения паров. Они состояли из многослойных (4–6 слоев) УНТ диаметром 7–9 нм. В процессе изготовления листа УНТ он перемещался горизонтально и вытягивался при деформации вытяжки  $\lambda$ , определяемой следующим образом [2]:

$$\lambda = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100[\%], \quad (1)$$

где  $L$  и  $L_0$  — длина листа УНТ после и до вытяжки.

Затем вытянутый лист УНТ наматывался на вращающуюся цилиндрическую катушку из политетрафторэтилена.

В качестве матричного полимера использован бисмалеимид (БМИ) с удлиненным имидом высокого качества производства фирмы Designer Molecules Inc. (США). Раствор БМИ в толуоле с концентрацией 1.0 г/л наносился распылителем от слоя к слою по мере намотки листа УНТ на катушку [2].

Испытания на растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки длиной 40 мм, шириной 20 мм и толщиной 0.02–0.04 мм. В этих испытаниях использована базовая длина образца 20 мм при скорости смещения ползуна 1.0 мм/мин. Для испытаний применяли прибор Micro Autograph MST-I производства фирмы Shimadzu Co. (Япония) с ячейкой нагрузки 100 Н [2].

## 2. Результаты и их обсуждение

В настоящее время известно [7,8], что свойства полимерных нанокompозитов определяются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице. Авторы [6] предложили следующее уравнение для описания механических свойств полимерных нанокompозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (2)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокompозита),  $D_f$  — фрактальная размерность нанонаполнителя в полимерной матрице, характеризующая его структуру,  $\varphi_n$  — объемное содержание нанонаполнителя.

Для рассматриваемых нанокompозитов БМИ/УНТ  $E_m = 4$  ГПа,  $\varphi_n = 0.46$  [2]. Уравнение (2) позволяет оценить величину  $D_f$  по известным значениям  $E_n/E_m$  и  $\varphi_n$ . Авторы [2] использовали три типа нанокompозитов БМИ/УНТ, для которых деформация вытяжки листов УНТ составляла 0, 10 и 12% (см. уравнение (1)). В таблице приведены величины  $E_n$  и  $D_f$  для трех указанных величин  $\lambda$ . Как следует из этих данных, распрямление УНТ, обусловленное их вытяжкой, приводит к увеличению как  $E_n$ , так и  $D_f$ , причем при  $\lambda = 12\%$  величина

Структурные и механические характеристики нанокompозитов БМИ/УНТ

$\lambda, \%$	$\varphi_n$	$E_n, \text{GPa}$	$D_f$	$E_{nan}, \text{GPa}$	$D_f^{\text{CNT}}$	$R_{\text{CNT}}, \mu\text{m}$
0	0.46	120	1.93	253	1.68	6.1
10	0.46	220	2.63	470	2.88	2191
12	0.46	293	3.0	612	2.93	225 560

$D_f$  достигает своего предельного значения  $D_f = d = 3$ , где  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал. Это означает, что дальнейшая вытяжка с  $\lambda > 12\%$  не имеет смысла, поскольку она не может привести к повышению  $D_f$  и, следовательно,  $E_n/E_m$ , но может быть причиной разрушения отдельных нанотрубок в листе УНТ (рис. 1).

Модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице  $E_{nan}$  можно определить согласно следующему уравнению [6]:

$$E_{nan} = 17D_f^2 E_m. \quad (3)$$

Рассчитанные согласно этому уравнению значения  $E_{nan}$ , также приведенные в таблице, позволяют сделать два вывода. Во-первых, при  $\lambda = 12\%$  или  $D_f = 3$  величина  $E_{nan} = 612$  ГПа, что близко к номинальному модулю индивидуальной углеродной нанотрубки, изготовленной методом химического осаждения паров, равному  $\sim 500$  ГПа [9].

Следует отметить, что величина номинального модуля упругости  $E_{\text{CNT}}$  для нанотрубок, полученных методом химического осаждения паров, колеблется в очень широком диапазоне и зависит от используемых реагентов, геометрии нанотрубок, их дефектности и т.п. Кроме того, измерение  $E_{\text{CNT}}$  для каждого конкретного случая — процедура сложная, трудоемкая и требующая специального оборудования. Поэтому, как правило, для целей сравнения пользуются литературными данными. Мы поступили так же. В данном конкретном случае важно приблизительное соответствие величин  $E_{nan}$  и  $E_{\text{CNT}}$ , поскольку значения  $E_{\text{CNT}}$  в работе [2] не приведены и нет гарантии, что они, допустим, не лежат в диапазоне 600–700 ГПа. Тем не менее случаи превышения величинами эффективного модуля упругости  $E_{nan}$  номинального модуля упругости  $E_{\text{CNT}}$  встречались и ранее (1.5 и 1.0 ГПа соответственно) [9], но объяснить этот эффект авторы не смогли. Частичный ответ на этот вопрос дает уравнение (3). Если каким-либо способом можно получить матричный полимер с модулем упругости  $E_m = 10$  ГПа, то при  $D_f = 3$  мы получим  $E_{nan} = 1530$  ГПа, что в 1.5 раза больше наиболее высоких цитируемых в литературе номинальных значений  $E_{\text{CNT}} = 1000$  ГПа. В принципе такая схема возможна, например, ориентацией полимерной матрицы или созданием гибридных нанокompозитов.

Сказанное выше означает, что потенциально высокий модуль упругости отдельной УНТ полностью реализуется в рассматриваемых нанокompозитах при условии

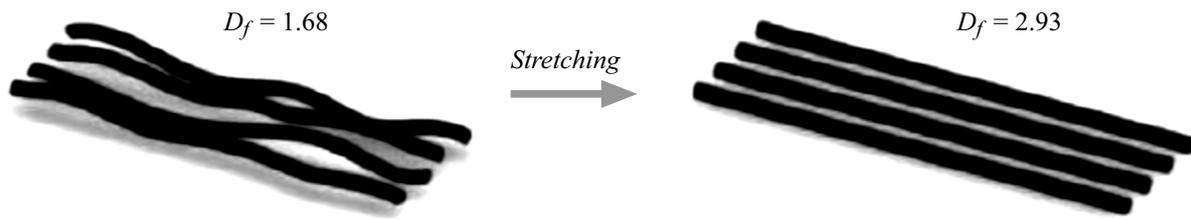


Рис. 1. Схематическая иллюстрация концепции распрямления УНТ [2].

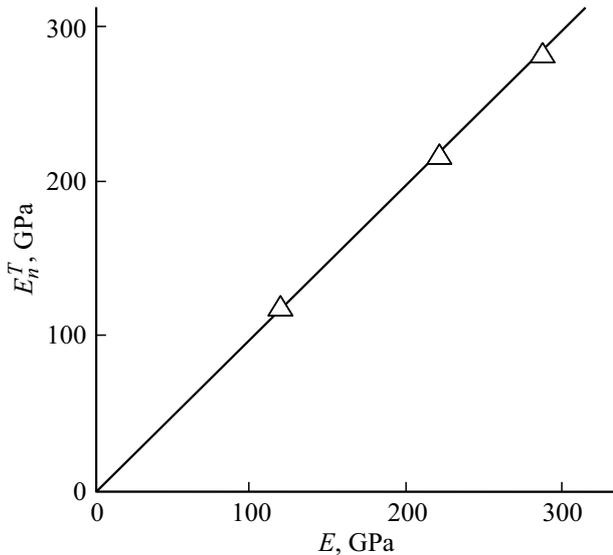


Рис. 2. Сравнение полученных экспериментально  $E_n$  и рассчитанных, согласно правилу смесей (уравнение (5))  $E_n^T$ , величин модуля упругости для нанокомпозитов БМИ/УНТ.

$\lambda = 12\%$ . Кроме того, уравнение (3) демонстрирует зависимость модуля упругости нанонаполнителя  $E_{nan}$  от жесткости окружающей среды, т.е. полимерной матрицы. Это правило является общим для полимерных нанокомпозитов всех классов и в случае стеклообразной полимерной матрицы описывается следующим простым соотношением [10]:

$$E_{nan} = 22E_m^2. \quad (4)$$

Оценка, согласно уравнению (4), дает  $E_{nan} = 352$  GPa, что достаточно хорошо согласуется с оценкой по уравнению (3) (см. таблицу).

Проверку корректности рассчитанных, согласно уравнению (3), величин  $E_{nan}$  можно выполнить с помощью правила смесей в его простейшей изначальной форме [10]:

$$E_n^T = E_{nan}\varphi_n + E_m(1 - \varphi_n). \quad (5)$$

Результаты расчета теоретических значений модуля упругости нанокомпозитов БМИ/УНТ приведены на рис. 2, откуда следует их превосходное соответствие экспериментальным данным. Такое соответствие демонстрирует, что вопреки многочисленным сомнениям в

корректности применения правила смесей для описания свойств нанокомпозитов [11] это правило справедливо, если в нем используются реальные, а не номинальные значения модуля упругости нанонаполнителя  $E_{nan}$ . Далее рассмотрим поведение отдельных углеродных нанотрубок в их агрегатах для рассматриваемых нанокомпозитов. Предполагая, что кластер УНТ с размерностью  $D_f$  формируется взаимодействием отдельных нанотрубок с полимерной матрицей, для определения размерности этих нанотрубок  $D_f^{CNT}$  можно использовать следующую формулу [12]:

$$D_f = \frac{3(2D_f^m - D_f^{CNT})}{3 + 2(D_f^m - D_f^{CNT})}, \quad (6)$$

где  $D_f^m$  — размерность макромолекулярного клубка матричного полимера, принятая для БМИ равной 1.87 [13].

Уравнение (6) было получено в рамках аппроксимации Флори применительно к механизму агрегации кластер–кластер [12]. Поскольку в рассматриваемом случае речь идет о взаимодействии кластеров (макромолекулярных клубков полимерной матрицы и кластеров УНТ), такая модель применима для описания результата их взаимодействия.

Величины  $D_f^{CNT}$  приведены в таблице, откуда следует их быстрый рост по мере увеличения деформации вытяжки  $\lambda$ . Волнистость УНТ можно охарактеризовать их радиусом кривизны  $R_{CNT}$ , определяемым согласно уравнению [14]:

$$R_{CNT} = 3.4(\varphi_n)^{-1/(d-D_f^{CNT})}, \quad (7)$$

где  $R_{CNT}$  дается в  $\mu\text{m}$ .

Приведенные в таблице величины  $R_{CNT}$  показали очень быстрый рост по мере увеличения  $\lambda$ , что означает их сильное распрямление, и при  $\lambda = 10$  и  $12\%$  УНТ в агрегате практически прямолинейны, что подтверждает вывод, сделанный по этому вопросу в работе [2].

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная (фрактальная) модель, позволяющая корректно описать степень усиления высокомодульных нанокомпозитов полимер/УНТ. Эта модель универсальна

для основных классов полимерных нанокompозитов и предполагает два основных фактора, определяющих степень усиления указанных наноматериалов: структурное состояние нанонаполнителя в полимерной матрице, характеризующее его фрактальной размерностью, и содержание нанонаполнителя. Модуль упругости агрегатов нанонаполнителя зависит также от жесткости окружающей их среды, т.е. модуля упругости полимерной матрицы. Правило смесей в его простейшей изначальной форме дает корректное описание степени усиления нанокompозитов при условии использования реальных, а не номинальных величин входящих в него характеристик.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Moniruzzaman, K.I. Winey. *Macromolecules*, **39** (16), 5194 (2006). DOI: 10.1021/ma060733p
- [2] X. Wang, Z.Z. Yong, Q.W. Li, P.D. Bradford, W. Liu, D.S. Tucker, W. Cai, H. Wang, F.G. Yuan, Y.T. Zhu. *Mater. Res. Lett.*, **1** (1), 19 (2013). DOI: 10.1080/21663831.2012.685586
- [3] Q.F. Cheng, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li, S.S. Fan. *Carbon*, **48** (2), 260 (2010). DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.014
- [4] K. Kobashi, H. Nishino, T. Yamada, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata. *Carbon*, **49** (23), 5090 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.028
- [5] Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов. *Структура и адгезионные явления в полимерных системах* (Перо, М., 2016)
- [6] Г.В. Козлов, П.Г. Ризванова, И.В. Долбин, Г.М. Магомедов. *Известия вузов. Физика*, **62** (1), 112 (2019). [G.V. Kozlov, P.G. Rizvanova, I.V. Dolbin, G.M. Magomedov. *Rus. Phys. J.*, **62** (1), 127 (2019). DOI: 10.1007/s11182-019-01692-1]
- [7] D.W. Schaefer, J. Zhao, H. Dowty, M. Alexander, E.B. Orler. *Soft Matter*, **4** (10), 2071 (2008). DOI: 10.1039/b805314f
- [8] Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Материаловедение*, **7**, 19 (2019). DOI: 10.31044/1684-579x-2019-0-7-19-22
- [9] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman. *Adv. Funct. Mater.*, **16** (15), 1608 (2006). DOI: 10.1002/adfm.200500855
- [10] Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *G.V. Нано- и микросистемная техника*, **20** (8), 471 (2018). DOI: 10.17587/nmst.20.466-474
- [11] H. Miyagawa, L.T. Drzal. *Polymer*, **45** (21), 5163 (2004). DOI: 10.1016/j.polymer.2004.05.036
- [12] H.G.E. Hentschel, J.M. Deutch. *Phys. Rev. A*, **29** (3), 1609 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1609
- [13] G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, G.E. Zaikov. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts* (Apple Academic Press, Toronto, New Jersey, 2014).
- [14] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ДАН*, **462** (1), 41 (2015). [А.К. Mikitaev, G.V. Kozlov. *Dokl. Phys.*, **60** (5), 203 (2015). DOI: 10.1134/S102833581505002X]