

07,14,18

Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки: предел „термита“

© Г.В. Козлов, И.В. Долбин

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

E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2021 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2021 г.

Принята к публикации 24 апреля 2021 г.

Для описания свойств нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки использована модель двухкомпонентных случайных смесей в пределе „термита“ (случайной сверхпроводящей сетки). Эта модель является корректной и дает достаточно точное количественное описание степени усиления рассматриваемых нанокompозитов. Для получения точного описания рассматриваемой характеристики необходимо рассмотреть структуру углеродных нанотрубок как кольцеобразные формирования, а критический индекс в пределе „термита“ определяется фрактальной размерностью этих формирований. Предложенная модель позволяет выяснить критерий получения высокомодульных нанокompозитов этого класса.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, степень усиления, случайная смесь, предел „термита“, фрактальная размерность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51272.051

1. Введение

В наиболее простой и наглядной интерпретации полимерные нанокompозиты можно представить как двухфазные случайные смеси, теоретические модели для описания которых рассмотрены в работе [1]. Существуют два предельных случая для описания таких систем:

1. случайная сетка резисторов (ССР) или предел „муравья“, который предполагает, что большая проводимость равна единице, а меньшая — равна нулю;

2. случайная сверхпроводящая сетка (ССС) или предел „термита“, который предполагает, что большая проводимость бесконечна, а меньшая — равна нулю.

В реальном случае для рассматриваемых в настоящей работе нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки (ПУ/УНТ) предполагается реализация предела „термита“ в силу большого различия модулей упругости (сопротивления прилагаемой нагрузке) компонент этого двухкомпонентного наноматериала: для матричного эластомерного полиуретана (ПУ) номинальный модуль упругости имеет величину порядка 10 МПа [2], тогда как этот параметр для углеродных нанотрубок (УНТ) составляет величину порядка 1 ТПа [3], т. е. наблюдается различие сопротивления деформации компонент нанокompозита на 5 порядков. В пределе ССС при приближении к порогу перколяции УНТ p_c снизу проводимость Σ стремится к бесконечности по закону [1]:

$$\Sigma \sim (p_c - p)^{-s}, \quad (1)$$

где p — концентрация проводящей фазы (в рассматриваемом случае — УНТ), s — показатель.

Авторы [2] исследовали зависимость степени усиления (относительного модуля упругости) нанокompозитов

полиуретан/графен в рамках модели „термита“ (ССС) и получили хорошее соответствие с экспериментальными данными. Однако, хотя УНТ и графен являются сходными по своему строению наноапполнителями, но они различаются размерностью исходных частиц: УНТ имеют линейную (одномерную) топологию, а графен — плоскостную (двухмерную). В силу этого обстоятельства указанные сильно анизотропные наноапполнители формируют в полимерной матрице нанокompозитов разные типы своих агрегатов (кластеров) — УНТ образуют кольцеобразные формирования, структурно аналогичные макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных цепей [3,4], а графены — пачки коллинеарно расположенных пластин (тактоиды) [2,4].

С учетом указанных различий как структуры исходных частиц наноапполнителя, так и типа их агрегатов целью настоящей работы является описание зависимости степени усиления E_n/E_m (где E_n и E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно) от концентрации твердотельной (жесткой) компоненты, которой являются УНТ, в рамках теории перколяции с применением описанного выше предела „термита“ [1].

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных, полученных в работе [3], для нанокompозитов ПУ/УНТ. В качестве матричного полимера использован эластомерный полиуретан марки Morthane PS455-203 производства фирмы Hunstman Polyurethane (США). В качестве наноаппол-

нителю применялись многослойные углеродные нанотрубки (нановолокна) марки PRT-НТ-19, производства Applied Science Inc. (США), имеющие наружный диаметр 50–120 нм и длину 10 мкм и более [3].

Образцы нанокомпозитов ПУ/УНТ получены смешиванием растворов компонентов при содержании УНТ до 20 mass.% в полярном растворителе (тетрахлорэтаноле) и последующим их приготовлением методом полива на стеклянную подложку. Затем образцы сушились в вакуумной печи при температуре 323 К до постоянной массы. Полученные образцы имели толщину 0.5–2.0 мкм. Механические испытания выполнены на приборе Tinius Olson Н10КС при скорости ползуна 6 мм/мин и температуре 293 К [3].

Для применения перколяционной модели в виде предела „гермита“ к рассматриваемому случаю нанокомпозитов ПУ/УНТ соотношение (1) следует переписать следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} \sim (\varphi_c - \varphi_n)^{-s}, \quad (2)$$

где φ_c — порог перколяции УНТ, φ_n — объемное содержание нанонаполнителя (жесткой фазы).

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в соотношение (2). Как хорошо известно [3], углеродные нанотрубки являются сильно анизотропным нанонаполнителем, чье аспектное отношение (отношение длина/диаметр) может достигать 100 и более. В этом случае наблюдается очень низкая (порядка 0.01) величина порога перколяции φ_c [4,5]. Однако, также хорошо известно [6], что в силу указанной выше высокой степени анизотропии и относительно низкого поперечного модуля упругости углеродные нанотрубки в полимерной матрице формируют кольцеобразные структуры радиуса R_{CNT} и поэтому их порог перколяции должен быть близок к классической величине φ_c для сферических частиц, т.е. $\varphi_c = 0.34$ [7]. Рассмотрим применимость указанных предельных случаев к нанокомпозитам ПУ/УНТ. Как известно [8], кольцеобразные формирования УНТ могут быть двух типов: „открытыми“ и „замкнутыми“. Первый тип структуры УНТ представляет собой геометрически дугу [9], второй является также геометрически аналогом окружности [8]. Граница между этими типами кольцеобразных структур R_{CNT}^{cr} определяется также из геометрических соображений согласно формуле [8]:

$$R_{CNT}^{cr} = \frac{L_{CNT}}{2\pi}. \quad (3)$$

где L_{CNT} — длина углеродной нанотрубки.

В свою очередь, величину R_{CNT} можно определить с помощью следующего уравнения [10]:

$$b_\alpha = 5.6 (R_{CNT}^2 - 0.022). \quad (4)$$

где R_{CNT} задается в мкм, а b_α является безразмерным параметром, характеризующим уровень межфазной ад-

гезии в нанокомпозитах, который можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [11]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cB_\alpha\varphi_n)^{17}, \quad (5)$$

где c — константа, равная для УНТ ~ 2.8 [11].

Оценки согласно уравнениям (4) и (5) дали значения $R_{CNT} = 0.67–0.29$ мкм в диапазоне $\varphi_n = 0.024–0.301$ для рассматриваемых нанокомпозитов, тогда как при $L_{CNT} \approx 10$ мкм величина $R_{CNT}^{cr} \approx 1.5$ мкм. Иначе говоря, в данном случае выполняется условие $R_{CNT} < R_{CNT}^{cr}$ и во всем интервале φ_n кольцеобразные формирования УНТ в нанокомпозитах ПУ/УНТ являются „замкнутыми“. Величину φ_n для таких оценок можно определить согласно известной формуле [11]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (6)$$

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность, определяемая для углеродных нанотрубок следующим образом [11]:

$$\rho_n = 188(D_{CNT} - d_{CNT})^{1/3}, \text{ kg/m}^3, \quad (7)$$

где D_{CNT} и d_{CNT} — наружный и внутренний диаметры углеродной нанотрубки, соответственно, задаваемые в нанометрах.

Далее можно определить расстояние между кольцеобразными формированиями λ согласно следующему уравнению [11]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/2} - 2 \right] R_{CNT}. \quad (8)$$

На рис. 1 приведена зависимость $\lambda(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПУ/УНТ, которая показала снижение λ по мере роста φ_n и при $\varphi_n \approx 0.34$ эта кривая асимптотически стремится к $\lambda = 0$, что означает достижение порога перколяции φ_c . Это предполагает, что структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозитов ПУ/УНТ может корректно моделироваться набором „замкнутых“ кольцеобразных формирований радиуса R_{CNT} при условии $\varphi_n < \varphi_c$ и поэтому для них корректно применение соотношения (2).

Далее необходимо определить показатель s в указанном соотношении. Как известно [12], величину s можно определить из общего уравнения:

$$\tilde{s} = \frac{s}{\nu} = \frac{D_f}{2}, \quad (9)$$

где \tilde{s} — показатель, ν — стандартный индекс перколяции, равный 0.8 [7], D_f — фрактальная размерность кольцеобразного формирования УНТ в полимерной матрице нанокомпозита.

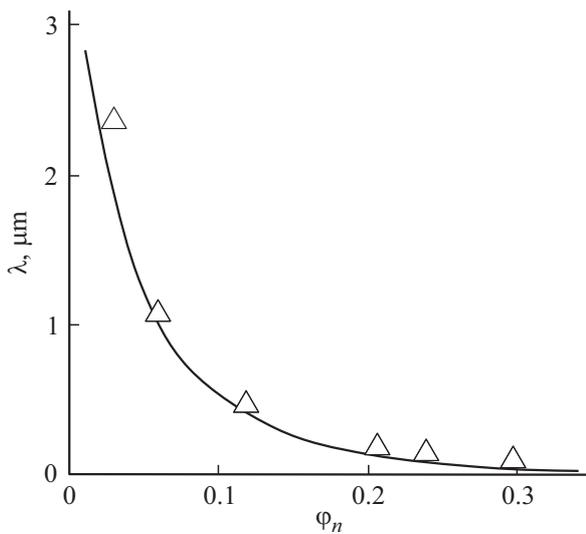


Рис. 1. Зависимость расстояния между кольцеобразными формированиями УНТ λ от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПУ/УНТ.

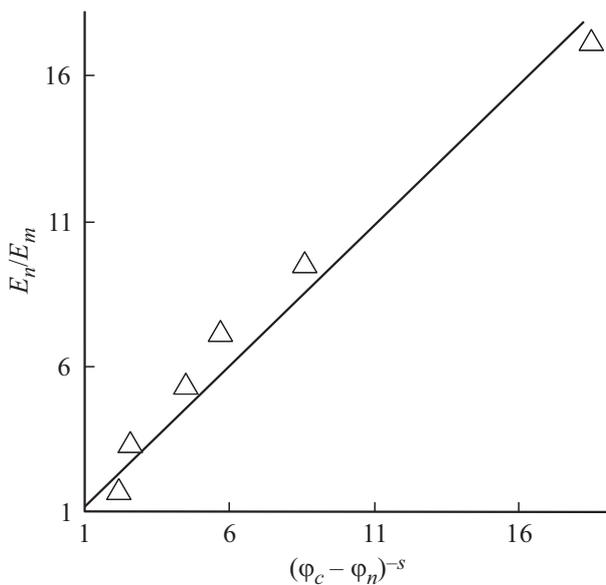


Рис. 2. Зависимость определенной экспериментально в настоящей статье по данным работы [3], рис. 4,а степени усиления E_n/E_m от параметра $(\varphi_c - \varphi_n)^{-s}$, полученного в рамках предела „термита“, для нанокompозитов ПУ/УНТ.

Для указанных структур УНТ величину D_f можно определить с помощью следующего уравнения [13]:

$$R_{CNT} = 3.4(\varphi_n)^{-1/(d-D_f)}, \quad (10)$$

где R_{CNT} дается в nm, d является евклидовой размерностью пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Если пренебречь взаимопроникновением кластеров (кольцеобразных структур УНТ), основанием для чего служит график рис. 1, то окончательно получим уравне-

ние для определения показателя s при любых d [12]:

$$s = \frac{vD_f}{2} = 0.4D_f. \quad (11)$$

На рис. 2 приведено сравнение экспериментально полученных величин степени усиления E_n/E_m и теоретически определенного параметра $(\varphi_c - \varphi_n)^{-s}$ для нанокompозитов ПУ/УНТ, соответствующее соотношению (2). Как следует из этого сравнения, между указанными параметрами наблюдается линейное соотношение и, более того, их равенство, что позволяет заменить в соотношении (2) знак пропорциональности на знак равенства. Иначе говоря, модель случайной сверхпроводящей сетки (ССС) или предел „термита“ корректно описывает степень усиления нанокompозитов ПУ/УНТ.

И перколяционная модель [2], и модель „термита“ (ССС) имеют одну общую характерную точку соприкосновения — они демонстрируют зависимость свойств нанокompозитов от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице, независимо от типа нанонаполнителя. Кроме того, модель „термита“ (ССС) позволяет получить дополнительную информацию относительно факторов, влияющих на степень усиления нанокompозитов. Так величину s/v можно определить следующим образом [1]:

$$\frac{s}{v} = d_u - (d - 2), \quad (12)$$

где d_u — размерность незранированного (доступного для контакта с полимерной матрицей) периметра агрегата нанонаполнителя.

Следовательно, повышение размерности (доли) незранированного периметра агрегатов нанонаполнителя способствует повышению свойств нанокompозитов. Кроме того, сравнение уравнений (11) и (12) демонстрирует прямую зависимость d_u от D_f и при $d = 3$ получим

$$d_u = \frac{D_f}{2} + 1. \quad (13)$$

По поводу сделанных выше оценок следует сделать два замечания. Во-первых, плотность углеродных нанотрубок, определенная согласно уравнению (7), равна 825 kg/m^3 , тогда как авторы [3] использовали для этой же цели произвольно выбранную величину $\rho_n = 2000 \text{ kg/m}^3$. Использование этой величины ρ_n для оценки объемного содержания УНТ ρ_n согласно уравнению (6) и последующий расчет степени усиления E_n/E_m согласно соотношению (2) приводит к пятикратному расхождению теории и эксперимента. В этой связи следует отметить, что в работе [14] для оценки величины φ_n применялась гораздо более сложная формула по сравнению с уравнением (6), которая дала величину φ_n существенно большую полученной авторами [3], но сравнимую с нашими оценками — максимальные значения φ_n для нанокompозитов ПУ/УНТ равны 0.340 и 0.301 соответственно.

Второе замечание касается получения высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Авторы [15] получили с помощью специальных технологий нанокompозиты бисмалеимид/углеродные нанотрубки, имеющие модуль упругости E_n примерно 290 ГПа, что равно соответствующему показателю для стали. Соотношение (2) позволяет оценить необходимые условия получения таких высокомодульных нанокompозитов. Так, размерность нанонаполнителя (жгутов углеродных нанотрубок) должна приближаться к $D_f \approx 3$, содержание нанонаполнителя φ_n — к порогу перколяции φ_c , а величина E_m должна быть как можно выше. Отметим, что все эти критерии удовлетворяются для нанокompозитов бисмалеимид/углеродные нанотрубки. Расчет по соотношению (2) или, точнее, уравнению (2), при следующих условиях: $E_m = 4$ ГПа, $\varphi_n = 0.31$ и $D_f = 3$ дает величину $E_n \approx 269$ ГПа, что соответствует экспериментальным данным работы [15].

3. Заключение

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали корректность моделирования нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки как двухкомпонентных случайных смесей матричного полимера и нанонаполнителя. Количественное описание свойств этих нанокompозитов дает модель случайной сверхпроводящей сетки или предел „термита“. Это описание является корректным, если локальная структура нанотрубок представлена их кольцеобразными формированиями. Структурным параметром, определяющим свойства нанокompозитов, является фрактальная размерность кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок. В рамках предложенной модели рассмотрены критерии получения высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Meakin, T.A. Witten. *Phys. Rev. A* **28**, 2985 (1983).
- [2] Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Прикл. физика* **3**, 96 (2017).
- [3] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia. *Polymer* **46**, 4405 (2005).
- [4] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J.F. Mareche. *Phys. Rev. B* **53**, 6209 (1996).
- [5] M. Foygel, R.D. Morris, D. Anez, S. French, V.L. Sobolev. *Phys. Rev. B* **71**, 104201 (2005).
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *УФН* **117**, 401 (1975).
- [8] Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Физика и химия стекла* **45**, 355 (2019).
- [9] L.H. Shao, R.Y. Luo, S.L. Bai, J. Wang. *Composite Struct.* **87**, 274 (2009).
- [10] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, З.М. Жирикова, В.З. Алоев, Ю.Н. Карнет. *Механика композиционных материалов и конструкций* **18**, 131 (2012).

- [11] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений*. Наука, М. (2009). 278 с.
- [12] A. Coniglio, H.E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1068 (1984).
- [13] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ДАН* **462**, 41 (2015).
- [14] D.W. Schaefer, J. Zhao, H. Dowty, M. Alexander, E.B. Orler. *Soft Matter*. **4**, 2071 (2008).
- [15] 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**, 19 (2013).

Редактор Т.Н. Василевская