

06

Зависимость функциональных характеристик полимерных композитов от диаметра армирующих углеродных нанотрубок

© Н.Г. Чеченин^{1,2}, В.А. Кобзев^{1,2}, С.С. Авторин^{1,2}, Е.А. Воробьева¹, А.В. Макунин¹

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: chechenin@sinp.msu.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2025 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2025 г.

Принято к публикации 22 апреля 2025 г.

Предложена модель, поясняющая зависимость функциональных характеристик полимерных композитов, усиленных углеродными нанотрубками, от их радиуса. Показано, что функциональные характеристики композита снижаются обратно пропорционально радиусу трубок.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, углеродные нанотрубки, упругопрочностные свойства.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.14.60768.20305

Установлено, что, обладая высокими физико-химическими характеристиками, углеродные нанотрубки (УНТ) могут транслировать их в полимерную матрицу при использовании УНТ в качестве наполнителей [1,2]. В частности, УНТ способны улучшать упругопрочностные свойства (предел упругости, прочность, ударную вязкость, твердость [2–6]). Наши предыдущие исследования показали, что при определенных концентрациях армирующих УНТ сопротивление ударному воздействию существенно возрастает [7,8]. УНТ способны эффективно взаимодействовать с полимерной матрицей и препятствуют развитию трещин [9–12]. Значительного эффекта в усилении механических характеристик полимерного композита (ПК) можно добиться даже при малых добавках УНТ. Так, в работе [13] увеличения прочности на разрыв полимерного композита на 35 % добились при увеличении концентрации многостенных УНТ (МУНТ) от 0.1 до 0.5 mass% (до 84 ± 2 МПа при значении 66 ± 3 МПа для немодифицированного полимера). Максимального значения 90 ± 4 МПа прочность на разрыв достигала для эпоксидной композиции с добавлением фторированных УНТ. Модуль Юнга для композита с добавкой 0.1 mass% фторированных УНТ также достигал максимального среди всех исследованных композитов значения 1644 ± 8 МПа, превышая значение для композита без добавок на 30 %. Авторы работы [13] пришли к выводу, что оптимальная степень наполнения находится около значения 0.1 mass%, при котором наблюдается одновременный рост упругопрочностных характеристик: модулей упругости при сжатии и растяжении, прочности при сжатии и ударной вязкости. В ряде других работ значительный рост параметров механических характеристик наблюдался с увеличением концентрации УНТ до существенно больших значений [14,15]. В работе [7] мы регистрировали наиболее высокую стойкость к удару маятникового копра (ударную вязкость) в диапазоне

концентраций УНТ 2.5–3.9 mass% в ПК–УНТ, а в [8] мы наблюдали рост поглощения кинетической энергии индентора в ПК–УНТ при ударе со скоростью 100–115 м/с в диапазоне концентраций УНТ от 0 до 10 mass% с максимумом поглощения около 7 mass%.

Обращает на себя внимание разброс оптимальных значений концентрации УНТ в полимерных нанокомпозитах (ПНК), наблюдаемый при сопоставлении данных различных публикаций [16]. Так, прочностные характеристики, например прочность на разрыв (ПнР), ПНК, усиленных УНТ, достигают максимальных значений либо при концентрациях УНТ в несколько массовых процентов [5,17,18], либо при концентрациях в доли процентов в ряде других работ [4,19,20].

Причины такого расхождения не обсуждали, относя его к различиям в свойствах полимерной матрицы и различным технологиям синтеза УНТ-полимерных композитов.

В настоящей работе предпринята попытка объяснить разброс параметров механических свойств полимерных УНТ-нанокомпозитов свойствами собственно нанотрубок. Мы анализируем, как многостенность идеальных МУНТ может повлиять на их функциональную активность, понимаемую в широком смысле слова. В нашем случае функциональная активность — это прежде всего активность взаимодействия МУНТ с полимерной матрицей в средах ПНК–УНТ.

Обозначим активность одиночной n -слойной МУНТ как A_n и предположим, что эта активность пропорциональна площади S_n периферийной стенки МУНТ, в то время как внутренние слои трубки не взаимодействуют с внешней средой, т. е.

$$A_n = f_n S_n, \quad (1)$$

где f_n — коэффициент активности, учитывающий помимо всего прочего концентрацию различных структурных

дефектов на поверхности МУНТ. Площадь боковой поверхности определяется числом слоев n :

$$S_n = 2\pi r_n l = 2\pi(r_1 + d(n-1))l, \quad (2)$$

где r_1, r_n — внутренний и внешний радиусы МУНТ соответственно (r_1 может варьироваться от 0.3 до 10 nm), d (0.355 nm) — межслойное расстояние, l — длина трубки.

Функциональность композитов, обогащенных УНТ, зависит не только от свойств полимерной матрицы и технологических приемов, но и от концентрации и свойств УНТ-наполнителя.

Активность МУНТ в полимерной матрице $A_{n@PNC}$ можно выразить как произведение активности A_n и числа $P_{n@PNC}$ единичных МУНТ в композите

$$A_{n@PNC} = A_n P_{n@PNC}. \quad (3)$$

$P_{n@PNC}$ можно вычислить исходя из концентрации n -МУНТ в ПНК (C_n):

$$P_{n@PNC} = C_n \frac{M_{PNC}}{M_n}, \quad (4)$$

где M_{PNC} — масса ПНК, а масса единичной МУНТ (M_n) может быть оценена как масса всех ионов углерода, составляющих МУНТ. Число атомов углерода в i -м слое МУНТ (N_{Ci}) определяется площадью поверхности этого слоя и плотностью атомов углерода в слое (N_{Cg}):

$$N_{Ci} = 2\pi r_i l N_{Cg} = 2\pi(r_1 + (i-1)d)l N_{Cg}. \quad (5)$$

Можем предположить, что плотность атомов C в слое МУНТ соответствует плотности в базовой графитовой (графеновой) плоскости (два атома на площадь шестиугольника $(3\sqrt{3}/2)S^2 = 0.0523 \text{ nm}^2$, где $S = 0.142 \text{ nm}$ — длина связи $C-C$ в шестиугольнике):

$$N_{Cg} = \frac{2}{0.0523} = 38.24 \text{ at. C/nm}^2. \quad (6)$$

Из (5), (6) получаем массу единичной n -слоевой МУНТ

$$M_n = 2\pi \left(r_1 + (n-1) \frac{d}{2} \right) n l N_{Cg} M_C, \quad (7)$$

где $M_C \approx 1.99 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ — масса атома углерода. Исходя из (1)–(7) получаем оценку активности МУНТ в полимерной матрице

$$\begin{aligned} A_{n@PNC} &= f_n [2\pi(r_1 + (n-1)d)l N_{Cg}] \left[C_n \frac{M_{PNC}}{M_n} \right] \\ &= f_n [2\pi(r_1 + (n-1)d)l N_{Cg}] \\ &\times \left[C_n \frac{M_{PNC}}{[2\pi(r_1 + (n-1)\frac{d}{2})n l N_{Cg} M_C]} \right] \\ &= f_n [(r_1 + (n-1)d)] \left[C_n \frac{M_{PNC}}{(r_1 + (n-1)\frac{d}{2})n M_C} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

или

$$A_{n@PNC} \left[\frac{n M_C}{f_n C_n M_{PNC}} \right] = 1 + (n-1) \frac{d}{2r_1 + (n-1)d}. \quad (9)$$

Если $n \gg 1$ и $nd \gg r_1$, то

$$A_{n@PNC} \approx f_n C_n \frac{M_{PNC}}{n M_C}. \quad (10)$$

Отсюда видно, что активность МУНТ в композитах падает обратно пропорционально числу слоев в трубке. Наряду с вариацией режимов синтеза ПНК этот фактор может влиять на расхождение наблюдаемых свойств ПНК, например ударной стойкости, в различных публикациях на эту тему.

Из (9) получаем для одностенных УНТ (ОУНТ) ($n = 1$)

$$A_{1@PNC} = f_1 C_1 \frac{M_{PNC}}{M_C}, \quad (11)$$

а для двустенных УНТ (ДУНТ) ($n = 2$)

$$A_{2@PNC} = f_2 C_2 \left(1 + \frac{d}{2r_1 + d} \right) (M_{PNC}/2M_C). \quad (12)$$

В достаточно хорошем приближении можно считать, что коэффициент активности УНТ не меняется с увеличением числа слоев, т.е. $f_1 = f_2 = \dots f_n$. Тогда при одинаковой концентрации УНТ ($C_1 = C_2 = \dots C_n$) получаем

$$A_{2@PNC} = A_{1@PNC} \left(1 + \frac{d}{2r_1 + d} \right) / 2 \quad (13)$$

и

$$A_{n@PNC} = A_{1@PNC} \left(1 + \frac{(n-1)d}{2r_1 + (n-1)d} \right) / n. \quad (14)$$

В работе [19] было исследовано влияние концентрации и типа наночастиц примеси на механические свойства нанокомпозитов. В частности, было исследовано влияние ОУНТ, ДУНТ и МУНТ с концентрациями 0.1, 0.3 и 0.5 mass% на ПнР. Получено, что при концентрации УНТ 0.3 mass% по сравнению с ПнР для полимерного материала без УНТ в ОУНТ ПнР возрастает на 44%, в ДУНТ — на 37.4%, в МУНТ — на 35.9%. Эти значения прироста ПнР соответствуют активностям $A_{1@PNC}$, $A_{2@PNC}$ и $A_{n@PNC}$.

Далее, сопоставляя отношение $A_{2@PNC}/A_{1@PNC}$ с использованием (11) и (13), получаем

$$\frac{A_{2@PNC}}{A_{1@PNC}} = \frac{1 + \frac{d}{2r_1 + d}}{2} = 0.85, \quad (15)$$

что совпадает с экспериментальным отношением прироста ПнР для ДУНТ и ОУНТ $37.4/44 = 0.85$.

С использованием межслойного расстояния $d = 0.355 \text{ nm}$ из (15) получаем оценку внутреннего радиуса ДУНТ $r_1 \approx 0.43 \text{ nm}$, что является вполне разумной величиной [1,2].

Аналогичным образом, приравнивая отношение

$$\frac{A_{n@PNC}}{A_{1@PNC}} = \left(\frac{1 + (n-1)d}{2r_1 + (n-1)d} \right) / n$$

к отношению прироста ПнР для МУНТ и ОУНТ $35.9/44 = 0.816$, можем оценить число слоев в МУНТ как $n \approx 4$. При этом предполагалось, что внутренние радиусы МУНТ и ОУНТ одинаковы, что, строго говоря, необязательно. Понятно, что изложенные здесь оценки базируются на модели идеальной структуры композита, не учитывающей присутствия дефектов в УНТ. Таким образом, полученные численные оценки внутреннего радиуса ДУНТ и числа слоев МУНТ весьма приближительны.

Добавление УНТ в матрицу полимера на основе эпоксидных смол является эффективным способом усиления функциональных свойств композитных материалов. Малые добавки УНТ позволяют улучшить свойства композитов, избегая увеличения массы и толщины образца, что чрезвычайно важно для практического применения данных материалов. Однако наблюдается разброс в характеристиках при одной и той же концентрации УНТ в композите. В настоящей работе мы показали, что помимо различий свойств полимерной матрицы и технологических различий при формировании композита значительная роль в свойствах конечного композита принадлежит диаметру УНТ. Частный вывод из приведенного выше рассмотрения — функциональность многостенных трубок и, следовательно, функциональные характеристики композита снижаются обратно пропорционально радиусу МУНТ.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П.Н. Дьячков, *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения* (Бином. Лаб. знаний, М., 2006).
- [2] А.В. Елецкий, УФН, **177** (3), 233 (2007). DOI: 10.3367/UFNr.0177.200703a.0233 [A.V. Eletskii, Phys. Usp., **50**, 225 (2007). DOI: 10.1070/PU2007v050n03ABEH 006188].
- [3] S. Zangana, J. Epaarachchi, W. Ferdous, J. Leng, Int. J. Impact Eng., **137**, 103430 (2020). DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2019.103430
- [4] А.Ю. Крюков, А.В. Шумянец, К.А. Потапова, А.Н. Морозов, А.В. Десятов, Успехи в химии и химической технологии, **34** (4), 31 (2020).
- [5] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, R.C. Haddon, Appl. Phys. Lett., **75** (9), 1329 (1999). DOI: 10.1063/1.124683
- [6] M. Mirik, Ş. Ekinici, M. Tasyurek, J. Chem. Eng. Chem. Res., **2** (9), 799 (2015). DOI: 10.18178/ijmmm.2016.4.4.265
- [7] V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin, Mater. Today Proc., **5** (12), 26096 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.036
- [8] В.А. Кобзев, Н.Г. Чеченин, С.С. Авторин, Е.А. Воробьева, А.В. Макунин, ЖТФ, **94** (8), 1341 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58562.304-23 [V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, S.C. Avtorin, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin, Tech. Phys., **69** (8), 1241 (2024). DOI: 10.61011/TP.2024.08.59012.304-23].
- [9] R. Rafiee, R.M. Moghadam, Comput. Mater. Sci., **63**, 261 (2012). DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.06.010
- [10] L. Sun, R.F. Gibson, F. Gordaninejad, Compos. Sci. Technol., **69** (14), 2392 (2009). DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.06.020
- [11] S. Laurenzi, R. Pastore, G. Giannini, M. Marchetti, Compos. Struct., **99**, 62 (2013). DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.12.002
- [12] J. Liu, Y. Ye, X. Xie, X. Zhou, Polymers, **14**, 3137 (2022). DOI: 10.3390/polym14153137
- [13] А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева, Л.Н. Харитонова, А.Н. Блохин, Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина, А.В. Максимкин, Д.И. Чуков, В.В. Чердынцев, Современные проблемы науки и образования, № 2 (2014). <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620>
- [14] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.-D. Zhang, Macromolecules, **37** (19), 7214 (2004). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma049132t>
- [15] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon, **44**, 1624 (2006). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.038
- [16] M. Choudhary, A. Sharma, S.A. Raj, M.Th.H. Sultan, D. Hui, A.U. Md Shah, Nanotechnol. Rev., **11**, 2632 (2022). DOI: 10.1515/ntrev-2022-0146
- [17] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, Appl. Phys. Lett., **73** (26), 3842 (1998). DOI: 10.1063/1.122911
- [18] A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, Compos. Sci. Technol., **62** (15), 1993 (2002). DOI: 10.1016/S0266-3538(02)00129-X
- [19] S.M. Aldousari, H.S. Hedia, F.W.H. Al Thobiani, N. Fouda, Mater. Testing, **60** (6), 639 (2018). DOI: 10.3139/120.111199
- [20] И.А. Зайцев, А.Н. Блохин, Материаловедение. Энергетика, **27** (1), 74 (2021). DOI: 10.18721/JEST.27106