

УДК 541.64: 546.26

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР — УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Г. В. Козлов, И. В. Долбин

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
360004 Нальчик, Россия
E-mails: kgv_1945@mail.ru, i_dolbin@mail.ru

Предложена перколяционная модель усиления полимерных нанокomпозитов, позволяющая количественно оценить степень агрегации нанонаполнителей с произвольной размерностью. При использовании такой модели эффективность нанонаполнителя определяется не его исходными характеристиками, а способностью генерировать межфазные области.

Ключевые слова: нанокomпозит, углеродные нанотрубки, перколяция, агрегация, структура, межфазные области, степень усиления.

DOI: 10.15372/PMTF20200212

Как известно, агрегация нанонаполнителя в полимерной матрице существенно ухудшает свойства полимерных нанокomпозитов [1]. В полимерных нанокomпозитах этот эффект проявляется сильнее, чем в микрокомпозитах (композитах, имеющих наполнитель с размерами порядка 10^{-6} м), вследствие большой удельной площади поверхности S_u , составляющей величину порядка 10^6 м²/кг [2].

Для нанонаполнителя каждого типа характерен свой вид агрегации. Так, углеродным нанотрубкам (УНТ) или нановолокнам (одномерный нанонаполнитель [3]) свойственны два вида агрегации: 1) образование жгутов (пучков) из отдельных нанотрубок; 2) образование кольцеобразных жгутов [3]. Из органоглины и других двумерных нанонаполнителей (например, графена) формируются “пачки” (тактоиды) [4], из дисперсных наночастиц (трехмерный нанонаполнитель) — сферические или эллипсоидальные агрегаты [1]. В работе [5] показано, что размерность нанонаполнителя и уровень его агрегации оказывают существенное влияние на свойства нанокomпозитов полимер — УНТ. Кроме того, не выяснено, образуются ли в процессе агрегации кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок (нановолокон).

Целью данной работы является получение зависимости степени усиления нанокomпозита полимер — УНТ от уровня агрегации нанонаполнителя.

Проводится анализ результатов, полученных в работе [6] для нанокomпозита полиамид-6 — УНТ, в котором в качестве нанонаполнителя использовались однослойные УНТ, функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ–СООН), производимые фирмой Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими

окончаниями для химической функционализации: они содержат карбоксильные кислотные группы (3–4 %) и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Остальные необходимые химические реагенты были получены от фирмы Aldrich (США) и использовались в состоянии поставки [6].

Для получения нанокомпозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) путем полимеризации *in situ* проводилась следующая процедура. Смесь УНТ и капролактама загружалась в колбу и подвергалась обработке ультразвуком при температуре $T = 353$ К в течение 2 ч для достижения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колба помещалась в нагретую до температуры $T = 373$ К масляную ванну, после чего к суспензии добавлялась 6-аминокапроидная кислота. Суспензия нагревалась в течение 6 ч при $T = 523$ К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Полученная смесь выливалась в воду, где осаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров осадок разрезался на небольшие фрагменты, которые промывались горячей водой при $T = 353$ К в течение 1 ч [6].

Волокна нанокомпозитов ПА-6 — УНТ получены путем экструзии материала, нагретого в атмосфере азота до температуры $T = 523$ К, через отверстие диаметром 0,4 мм с последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром 10^{-3} м и длиной $40 \cdot 10^{-3}$ м выполнены на приборе Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре $T = 293$ К и скорости деформации $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [6].

В работе [7] предложена концепция “эффективной частицы” для нанокомпозитов полимер — органоглина, в которых органоглина является двумерным нанопополнителем. Для определения относительной доли органоглины χ в такой “эффективной частице” получено уравнение [7]

$$\chi = \frac{N_{pl} d_{pl}}{(N_{pl} - 1) d_{001} + d_{pl}}, \quad (1)$$

где N_{pl} — число пластин органоглины в одной “пачке” (тактоиде); d_{pl} — толщина отдельной пластины органоглины; d_{001} — расстояние между пластинами органоглины (межслоевой интервал).

Нетрудно показать, что вследствие наличия d_{001} в уравнении (1) параметр χ характеризует уровень агрегации пластин из органоглины. Как известно, величина $d_{001} = 2 \div 3$ нм является характеристикой агрегированной (интеркалированной) органоглины, а величина $d_{001} = 8 \div 10$ нм определяет структуру эсфолиированной органоглины, т. е. состоящей из отдельных пластин [3]. Следовательно, повышение уровня агрегации органоглины соответствует увеличению параметра χ вследствие уменьшения величины d_{001} .

В работе [4] показано, что параметр χ можно определить также следующим образом:

$$\chi = \varphi_n / (\varphi_n + \varphi_{if}) \quad (2)$$

(φ_n — объемная доля нанопополнителя; φ_{if} — объемная доля межфазных областей).

Из уравнения (2) следует, что уменьшение параметра χ или ослабление агрегации органоглины обусловлено увеличением объемной доли межфазных областей φ_{if} . Следует отметить, что уравнение (1) применимо только для двумерных нанопополнителей (органоглины, графена и т. п.), а уравнение (2) справедливо для всех нанокомпозитов (микрокомпозитов). Приведем методы оценки параметров в уравнении (2). Величину φ_n можно определить по известной формуле [7]

$$\varphi_n = W_n / \rho_n,$$

где W_n — массовая доля нанопополнителя; $\rho_n = 188(D_{\text{CNT}})^{1/3}$ — его плотность, кг/м³ [8]; $D_{\text{CNT}} = 50$ нм — диаметр углеродной нанотрубки [6].

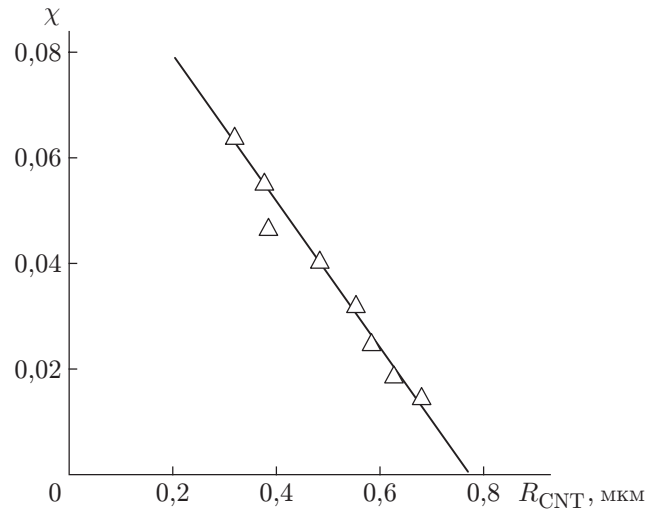


Рис. 1. Зависимость параметра χ , характеризующего уровень агрегации углеродных нанотрубок, от радиуса их кольцеобразных формирований R_{CNT} для нанокompозита ПА-6 — УНТ:

точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация экспериментальных данных

Величина φ_{if} определена с помощью перколяционного соотношения [8]

$$E_n/E_m = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7}, \quad (3)$$

где E_n , E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита).

Радиус кольцеобразных формирований УНТ R_{CNT} вычислен с помощью соотношения [9]

$$b_\alpha = 5,8(R_{CNT}^2 - 0,022), \quad (4)$$

где R_{CNT} измеряется в микрометрах; b_α — безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии на границе раздела полимерная матрица — наноуполнитель и определяемый с помощью перколяционного соотношения [8]

$$E_n/E_m = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1,7},$$

c — коэффициент (для углеродных нанотрубок $c = 2,85$).

На рис. 1 приведена зависимость рассчитанного указанным выше способом параметра χ от радиуса кольцеобразных формирований УНТ R_{CNT} для нанокompозита ПА-6 — УНТ. Наблюдается уменьшение параметра χ по линейной зависимости (ослабление процесса агрегации УНТ с увеличением R_{CNT}), которую можно аппроксимировать уравнением

$$\chi = 0,110 - 0,145R_{CNT}. \quad (5)$$

Рассмотрим предельные значения параметра χ . Из соотношения (5) следует, что минимальное значение $\chi_{\min} = 0$ достигается при $R_{CNT} \approx 0,78$ мкм. Однако из уравнения (2) следует, что получить условие $\chi_{\min} = 0$ невозможно, поскольку для нанокompозитов $\varphi_n > 0$, а максимальная величина $\varphi_n + \varphi_{if}$ равна единице. Следовательно, $\chi_{\min} = \varphi_n$. Величина R_{CNT} также не может быть равна нулю, ее минимальное значение можно определить из уравнения (4), полагая $b_\alpha = 0$. В этом случае $R_{CNT} = 0,148$ мкм. С использованием уравнения (5) можно вычислить максимальное значение χ_{\max} , которое для рассматриваемых нанокompозитов равно 0,0885.

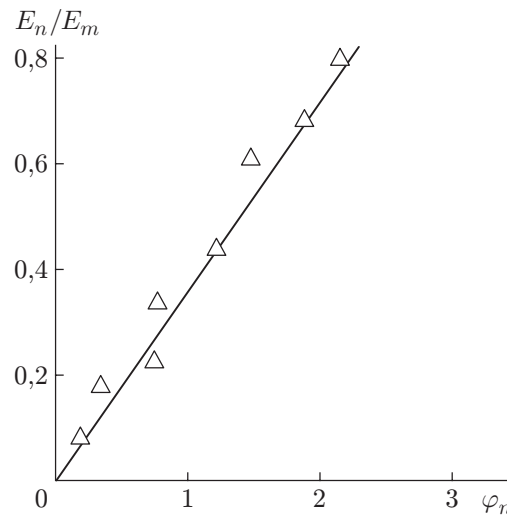


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно уравнениям (1), (5), (6) (линия) зависимости степени усиления E_n/E_m от объемной доли нанонаполнителя φ_n для нанокompозита ПА-6 — УНТ

Из уравнений (2), (3) получаем формулу

$$E_n/E_m = 1 + 11(\varphi_n/\chi)^{1,7}, \quad (6)$$

из которой следует, что при фиксированной величине φ_n степень усиления нанокompозитов полимер — углеродные нанотрубки определяется только уровнем агрегации нанонаполнителя. В свою очередь, из уравнения (2) следует, что при фиксированной величине φ_n указанный уровень зависит только от объемной доли межфазных областей φ_{if} . Иными словами, степень усиления нанокompозита определяется только способностью нанонаполнителя генерировать межфазные области. В этом случае необходим учет характеристик нанонаполнителей различного типа. Например, для УНТ требуется учитывать реальную степень их анизотропии [10].

На рис. 2 приведены полученная экспериментально и рассчитанная согласно уравнениям (1), (5), (6) зависимости степени усиления нанокompозита E_n/E_m от объемной доли нанонаполнителя φ_n для нанокompозита ПА-6 — УНТ. Видно, что результаты расчета по предложенной модели и экспериментальные данные хорошо согласуются (различие не превышает 6 %). Из уравнений (1), (5), (6) следует, что величина E_n/E_m в основном зависит от радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок R_{CNT} , т. е. от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита [11]. Отмеченное выше соответствие расчетных и экспериментальных данных подтверждает адекватность предложенной в данной работе модели.

Таким образом, получена зависимость степени усиления нанокompозита от уровня агрегации нанонаполнителя, справедливая для нанонаполнителей произвольной размерности. В свою очередь, уровень агрегации нанонаполнителя является функцией объемной доли межфазных областей. Это означает, что степень усиления нанокompозита произвольной размерности определяется его способностью генерировать межфазные области.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kozlov G. V.** Particulate-filled polymer nanocomposites. Structure, properties, perspectives / G. V. Kozlov, Yu. G. Yanovskii, G. E. Zaikov. N. Y.: Nova Sci. Publ., Inc., 2014.

2. **Peigney A., Laurent C., Flahaut E., et al.** Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // *Carbon*. 2001. V. 39, N 4. P. 507–514.
3. **Schaefer D. W., Justice R. S.** How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
4. **Kozlov G. V.** Structure and properties of nanocomposites polymer/organoclay / G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ. GmbH, 2013.
5. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Зависимость степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // *Докл. АН*. 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.
6. **Gao J., Itkis M. E., Yu A., et al.** Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube — nylon composite fiber // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127, N 11. P. 3847–3854.
7. **Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., et al.** Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // *Polymer*. 2004. V. 45, N 2. P. 487–506.
8. **Mikitaev A. K.** Polymer nanocomposite: Variety of structural forms and applications / A. K. Mikitaev, G. V. Kozlov, G. E. Zaikov. N. Y.: Nova Sci. Publ., Inc., 2008.
9. **Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., et al.** Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // *Nanomech. Sci. Tech.* 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.
10. **Aygubova A. Ch., Karnet Yu. N., Kozlov G. V., Magomedov G. M.** Effective length of a nanofiller and the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes (nanofibers) nanocomposites // *Nanomech. Sci. Tech.* 2016. V. 7, N 4. P. 349–354.
11. **Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., et al.** Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Materials*. 2008. V. 4, N 10. P. 2071–2079.

*Поступила в редакцию 15/VIII 2019 г.,
после доработки — 15/VIII 2019 г.
Принята к публикации 23/XII 2019 г.*
