

УДК 541.64: 546.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР — УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ

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

С использованием методов фрактального анализа построена модель, описывающая влияние структуры нанополнителя (углеродных нанотрубок) на структуру нанокompозита в целом и его механические свойства. Показано, что при увеличении фрактальной размерности углеродных нанотрубок, представляющих собой кольцеобразные формирования в полимерной матрице, или при их компактизации модуль упругости нанокompозитов увеличивается. Установлено, что существенное влияние на указанные свойства нанокompозитов оказывает пространственная структура углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: структура нанокompозита, углеродные нанотрубки, фрактальный анализ, перколяция, модуль упругости.

DOI: 10.15372/PMTF20180425

В работе [1] сделано предположение, что свойства полимерных нанокompозитов зависят от структуры нанополнителя в полимерной матрице. В [2, 3] с использованием современных экспериментальных методик (ультрамалоуглового рассеяния рентгеновских лучей, малоуглового рассеяния нейтронов и т. п.) для нанокompозитов полимер — углеродные нанотрубки показано, что углеродные нанотрубки вследствие высокой степени анизотропии и достаточно малого поперечного модуля упругости в любых состояниях (растворе, суспензии, полимерной матрице) представляют собой кольцеобразные формирования, подобные макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных цепей. Это позволяет использовать при анализе структуры углеродных нанотрубок методы фрактальной физической химии [4]. Заметим, что подобную структуру имеют и другие анизотропные наполнители [5, 6].

Следует отметить, что макроскопические свойства полимерных нанокompозитов определяются структурой не только нанополнителя, но и нанокompозита в целом. В работе [7] показано, что степень усиления полимерных нанокompозитов является функцией молекулярных характеристик полимерной матрицы. Поскольку полимерные нанокompозиты являются термодинамически неравновесными твердыми телами, для описания их свойств требуется не менее двух параметров порядка [8].

В работе [1] не приводятся аналитические модели, позволяющие оценить степень усиления нанокompозитов. В [9] для описания степени усиления нанокompозитов полиметилметакрилат — функционализированные углеродные нанотрубки использовалась перколяционная модель, основное уравнение которой имеет вид

$$E_n/E_m = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (1)$$

где E_n , E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m называется степенью усиления нанокompозита); φ_n — объемная доля нанонаполнителя; a — перколяционный индекс, значение которого близко к значениям стандартных индексов перколяции β , ν , t [10] и определяется следующим образом [9]:

$$a = n/d_f^n \quad (2)$$

(n — порядок структурного подмножества нанокompозита; d_f^n — фрактальная размерность структуры нанокompозита).

В работе [9] определены указанные выше подмножества для структуры нанокompозитов: первым подмножеством ($n = 1$) являются межфазные области, вторым ($n = 2$) — совокупность межфазных областей и нанонаполнителя, третьим — каркас частиц нанонаполнителя ($n = 4$).

В предлагаемой в данной работе перколяционной модели используется размерность структуры нанокompозита как целого d_f^n , даже при фиксированной величине φ_n степень усиления нанокompозита определяется двумя параметрами порядка (n и d_f^n). Эта модель позволяет аналитически определить степень усиления нанокompозита с использованием структурного подхода [11].

В настоящей работе исследуется влияние структуры компонентов нанокompозита на его структуру и определяется степень усиления нанокompозитов полиметилметакрилат — функционализированные углеродные нанотрубки в рамках перколяционной модели. Также выполнен анализ результатов, полученных в работе [12] для многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) диаметром ($16,6 \pm 3,9$) нм и длиной ($1,2 \pm 0,6$) мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами -ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Массовая доля МУНТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалась в диапазоне $0,065 \div 1,300$ % [12].

Нанокompозит ПММА — МУНТ синтезирован методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокompозита толщиной 75 мкм получены методом полива поверхности тефлона раствором нанокompозита в толуоле. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером 10×25 мм [12].

Для механических испытаний на одноосное растяжение пленочных образцов нанокompозита ПММА — МУНТ, проводимых при температуре, равной 293 К, и скорости деформации порядка 10^{-3} с $^{-1}$, использована универсальная машина Zwick (модель Z100) [12].

Как отмечено выше, углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокompозита представляют собой кольцеобразные формирования, фрактальная размерность которых варьируется в широком диапазоне: $D_f = 1,57 \div 2,85$ [2]. Размерность D_f указанных кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок можно определить с помощью соотношения [13]

$$R_{\text{CNT}} = 3,40\varphi_n^{-1/(d-D_f)},$$

где R_{CNT} — радиус кольцеобразного формирования; d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в данном случае $d = 3$).

Величина R_{CNT} определена с использованием уравнения [14]

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

где b_α — безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии на границе раздела полимерная матрица — наноаполнитель и вычисляемый с помощью соотношения [7]

$$E_n/E_m = 1 + 11(2,85b_\alpha\varphi_n)^{1,7},$$

величина φ_n — с использованием известной формулы

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

где W_n — массовая доля наноаполнителя; ρ_n — плотность наноаполнителя, кг/м³:

$$\rho_n = 188(D_{\text{CNT}})^{1/3},$$

D_{CNT} — внешний диаметр углеродной нанотрубки, нм.

Предположим, что структура полимерного нанокомпозита как целого определяется взаимодействием его компонентов (матричного полимера и наноаполнителя, которые являются фрактальными объектами [9]). В этом случае при моделировании кольцеобразного формирования как макромолекулярного клубка разветвленных полимерных цепей с размерностью D_f размерность аналогичного клубка полимерных цепей матрицы D_f^n можно определить по формуле [15]

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

где D_f^m — фрактальная размерность макромолекулярного клубка исходного матричного полимера.

Значения D_f^m для линейных полимеров могут быть вычислены согласно правилу [16]

$$D_f^m = 2d_f^m/3, \quad (4)$$

где $d_f^m = (d - 1)(1 + \nu^m)$ — фрактальная размерность структуры матричного полимера; ν^m — коэффициент Пуассона для матричного полимера, определяемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [8]

$$\frac{\sigma_Y^m}{E_m} = \frac{1 - 2\nu^m}{6(1 + \nu^m)},$$

σ_Y^m — предел текучести матричного полимера.

Кроме того, размерность структуры нанокомпозита d_f^n можно рассчитать по формуле [17]

$$d_f^n = 1,86 + 0,38D_{\text{net}}, \quad (5)$$

где D_{net} — размерность каркаса (совокупности) частиц наноаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, определяемая с использованием уравнения [7]

$$\varphi_{if} = 0,506(D_{\text{net}} - 2),$$

φ_{if} — доля межфазных областей в нанокомпозите, вычисляемая с помощью перколяционного соотношения

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

На рис. 1 приведена зависимость между фрактальной размерностью $d_{f_1}^n$ структуры нанокомпозита ПММА — МУНТ, рассчитанной по уравнениям (3), (4), в которых величины D_f^m и d_f^m заменены на D_f^n и d_f^n соответственно, и фрактальной размерностью $d_{f_2}^n$, вычисленной по уравнению (5). Видно, что значения $d_{f_1}^n$ и $d_{f_2}^n$, вычисленные двумя способами,

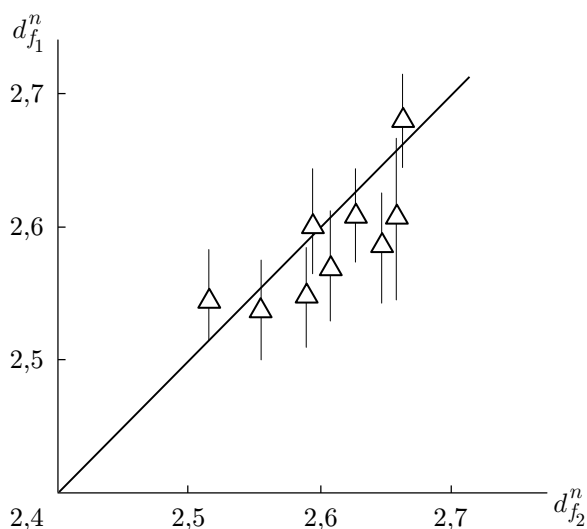


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость между фрактальной размерностью структуры $d_{f_1}^n$, рассчитанной по уравнениям (3), (4), и фрактальной размерностью $d_{f_2}^n$, вычисленной по уравнению (5), для нанокompозита ПММА — МУНТ:

линия — $d_{f_2}^n = d_{f_1}^n$

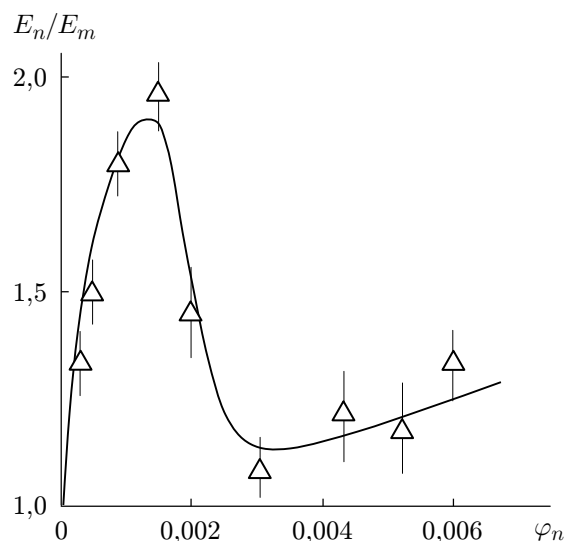


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени усиления E_n/E_m от объемной доли нанонаполнителя φ_n для нанокompозита ПММА — МУНТ:

точки — экспериментальные данные, линия — результаты расчета по уравнению (1)

хорошо согласуются: их среднее расхождение по дробной части размерности, в которой содержится основная информация о структуре [16, 17], не превышает 5 %. Это означает, что при фиксированной величине D_f^m (или d_f^m в уравнении (4)) свойства структуры нанокompозита, характеризующиеся размерностью d_f^n , зависят от свойств структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице, характеризующихся размерностью D_f .

В работе [9] показано, что для рассматриваемых нанокompозитов ПММА — МУНТ при $\varphi_n \approx 0,0025$ достигается порог перколяции углеродных нанотрубок φ_c , вследствие чего при $\varphi_n < \varphi_c$ критическое значение индекса a определяется по уравнению (2) при $n = 1$, а при $\varphi_n > \varphi_c$ — по тому же уравнению при $n = 2$. На рис. 2 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от объемной доли нанонаполнителя φ_n для нанокompозита ПММА — МУНТ при критическом значении индекса a . Видно, что результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются (их различие в среднем составляет 6 %). Это подтверждает корректность предложенной перколяционной модели.

Согласно рассмотренной в настоящей работе модели усиления нанокompозитов полимер — углеродные нанотрубки степень усиления этих наноматериалов зависит от достаточно большого количества факторов, в том числе от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице. Из уравнения (3) следует, что увеличение размерностей D_f^m и D_f приводит к увеличению размерности D_f^n и соответственно d_f^n . Это, в свою очередь, обуславливает уменьшение индекса a и увеличение степени усиления E_n/E_m в соответствии с уравнением (1), поскольку φ_n всегда меньше единицы. Существенное влияние на величину E_n/E_m оказывает пространственная структура углеродных нанотрубок, т. е. достижение порога перколяции, который соответствует порогу агрегативности и образованию кольце-

образных углеродных нанотрубок [9]. При достижении значения φ_c изменяется структура армирующего элемента нанокомпозита: происходит переход от межфазных областей (истинные нанокомпозиты) к совокупности наноаполнителя и межфазных областей (промежуточные нанокомпозиты), т. е. переход от $n = 1$ к $n = 2$ в уравнении (2), что приводит к резкому уменьшению значения E_n/E_m (см. рис. 2) [11].

Исследуем влияние молекулярных характеристик на степень усиления нанокомпозита. Размерность структуры нанокомпозита d_f^n и жесткость цепи полимерной матрицы связаны соотношением [16]

$$C_\infty = \frac{2d_f^n}{d(d-1)(d-d_f^n)} + \frac{4}{3},$$

из которого следует, что увеличение значения C_∞ приводит к увеличению d_f^m , а значит, к росту E_n/E_m . Поэтому наибольшие значения E_n/E_m имеют нанокомпозиты на основе эластомеров и жесткоцепных полимеров с большой жесткостью [7].

В заключение исследуем влияние химической сшивки полимерной матрицы на степень усиления нанокомпозита. Для линейных полимеров справедливо уравнение (4), а для “сшитых” — уравнение [16]

$$D_f^m = d_f^m/1,667. \quad (6)$$

Из уравнений (3), (6) следует, что для линейных полимеров значения D_f^m при $d_f^m = \text{const}$ больше, чем для “сшитых”, поэтому для линейных полимеров значения d_f^m и, следовательно, E_n/E_m также больше [18].

Таким образом, в работе показано, что структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице влияет на свойства нанокомпозитов, в частности, увеличение фрактальной размерности кольцеобразных формирований или их компактизация приводит к увеличению размерности структуры нанокомпозита и его степени усиления. Аналогичное влияние на свойства нанокомпозитов оказывают структура матричного полимера и пространственная структура углеродных нанотрубок. В предложенной перколяционной модели учитывается влияние всех указанных факторов на степень усиления нанокомпозитов полимер — углеродные нанотрубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., et al.** Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Materials*. 2008. V. 4. P. 2071–2079.
2. **Schaefer D. W., Zhao J., Brown J. M., et al.** Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 375. P. 369–375.
3. **Schaefer D. W., Justice R. S.** How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 8501–8517.
4. **Козлов Г. В.** Фрактальная физическая химия полимерных растворов и расплавов / Г. В. Козлов, И. В. Долбин. М.: Спутник+, 2016.
5. **Bridge B.** Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Materials Sci. Lett.* 1989. V. 8. P. 102–103.
6. **Lim G.-H., Ahn K., Bok S., et al.** Curving silver nanowires using liquid droplets for highly stretchable and durable percolation networks // *Nanoscale*. 2017. V. 14. P. 8937–8946.
7. **Микитаев А. К.** Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. М.: Наука, 2009.

8. **Козлов Г. В.** Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов. Новосибирск: Наука. Сиб. издат. фирма, 1994.
9. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
10. **Соколов И. М.** Размерность и другие геометрические критические показатели в теории протекания // Успехи физ. наук. 1986. Т. 151. С. 221–256.
11. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** К вопросу об определении термина “нанокompозит” — наноструктурированные композиты полимер/органоглина // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. С. 1418–1421.
12. **Blond D., Barron V., Ruether M., et al.** Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate) — based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate) — functionalized nanotubes // Adv. Funct. Materials. 2006. V. 16. P. 1608–1614.
13. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Зависимость степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности наноапполнителя // Докл. АН. 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.
14. **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. P. 99–124.
15. **Hentschel H. G. E., Deutch J. M.** Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 1609–1611.
16. **Козлов Г. В.** Фрактальная механика полимеров. М.: Спутник+, 2016.
17. **Козлов Г. В.** Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, Ю. Н. Карнет. М.: Альянстраснатом, 2008.
18. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Структурная модель прочности нанокompозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки // Физика и механика материалов. 2016. Т. 27. С. 187–193.
19. **Mikitaev A. K., Kozlov G. V.** The effect of interaction between carbon nanotubes (nanofibers) on interphase adhesion in polymeric nanocomposites // Polymer Sci. Ser. D. 2016. V. 9. P. 110–113.

Поступила в редакцию 15/XI 2017 г.
