
ВЗАИМОСВЯЗЬ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ И НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

© 2019 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹, *

¹ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Россия 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.18 г.

После доработки 29.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Исследовано влияние кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита, которые могут быть “открытыми” и “замкнутыми”, на модуль упругости нанокompозита. Показано, что при переходе от “открытых” к “замкнутым” кольцеобразным формированиям наблюдается резкое снижение модуля упругости наполнителя.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразное формирование, структура, модуль упругости, правило смесей

DOI: 10.1134/S0132665119040061

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно достаточно много работ [1–4], которые показали экстремальную зависимость модуля упругости нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки от содержания наполнителя при очень малых концентрациях (<0.10 мас. %) последнего. Этот эффект можно объяснить агрегацией углеродных нанотрубок и достижением ими порога перколяции [2, 3]. Эти объяснения носят качественный характер и не учитывают специфические особенности агрегации углеродных нанотрубок.

В работе [5] показано, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокompозитов подвергали кластеризации, образуя кольцеобразные формирования, аналогичные макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных макромолекул. Эти кластеры или кольцеобразные формирования имеют модуль упругости существенно ниже, чем у отдельных свободных углеродных нанотрубок. Авторы [6] предложили методику расчета модуля упругости кластеров углеродных нанотрубок $E_{\text{нан}}$. Для нанокompозитов поливиниловый спирт–углеродные нанотрубки была получена величина $E_{\text{нан}} = 71 \pm 55$ ГПа при значении модуля отдельной углеродной нанотрубки $E_{\text{УНТ}} \approx 1000$ ГПа. Авторы [7] предположили, что решающим фактором в процессе усиления полимерных нанокompозитов является структура нанонаполнителя. Цель настоящей работы – исследование взаимосвязи структуры и модуля упругости нанонаполнителя с модулем упругости нанокompозита в целом на примере нанокompозитов полиметилметакрилат/многослойные углеродные нанотрубки [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие наружный диаметр 16.6 ± 3.9 нм и длину 1.20 ± 0.6 мкм. В МУНТ добавляли группы –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в исследуемых нанокомпозитах варьировали в пределах 0.065–1.0 мас. % [1].

Нанокомпозиты ПММА–МУНТ синтезировали методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получали методом полива растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовали образцы в виде полос с размерами 10×2.5 мм [1].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА–МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы работы [6] предложили следующее соотношение, позволяющее определить величину модуля упругости $E_{\text{нан}}$ кластеров (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок:

$$\frac{dE_{\text{н}}}{d\varphi_{\text{н}}} = (E_{\text{мф}} - E_{\text{м}}) \frac{d\varphi_{\text{мф}}}{d\varphi_{\text{н}}} + (\eta_0 E_{\text{нан}} - E_{\text{м}}), \quad (1)$$

где $E_{\text{н}}$, $E_{\text{мф}}$ и $E_{\text{м}}$ – модули упругости нанокомпозита, межфазных областей и матричного полимера, соответственно, $\varphi_{\text{н}}$ и $\varphi_{\text{мф}}$ – объемное содержание наполнителя и межфазных областей соответственно, η_0 – фактор эффективности ориентации углеродных нанотрубок, далее принимаемый равным 0.38 [6].

Величины $\varphi_{\text{н}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов приведены в работе [1]. Величину $\varphi_{\text{мф}}$ можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})^{1.7}, \quad (2)$$

где отношение $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита.

На рис. 1 приведена зависимость $dE_{\text{н}}/d\varphi_{\text{н}}$ ($d\varphi_{\text{мф}}/d\varphi_{\text{н}}$), соответствующая уравнению (1), для рассматриваемых нанокомпозитов ПММА–МУНТ. Зависимость распадается на два линейных участка для содержаний МУНТ $\varphi_{\text{н}} < 0.002$ и $\varphi_{\text{н}} \geq 0.002$. Рассмотрим структурную основу такого деления. Как показано в работе [9], одной из критических структурных точек на шкале концентраций наполнителя для сильно анизотропных углеродных нанотрубок, является содержание наполнителя $\varphi_{\text{н}}^{\text{кр}}$, связанное с формированием “замкнутых” или “истинных” кольцеобразных формирований, для которых соответствующий радиус указанных формирований $R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}}$ можно определить из условий [9]:

$$R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}} = \frac{L_{\text{УНТ}}}{2\pi}, \quad (3)$$

где $L_{\text{УНТ}}$ – длина углеродной нанотрубки.

Величину можно рассчитать $R_{\text{УНТ}} = R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}}$ при условии $\varphi_{\text{н}} = \varphi_{\text{н}}^{\text{кр}}$ с помощью следующего уравнения [10]

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (4)$$

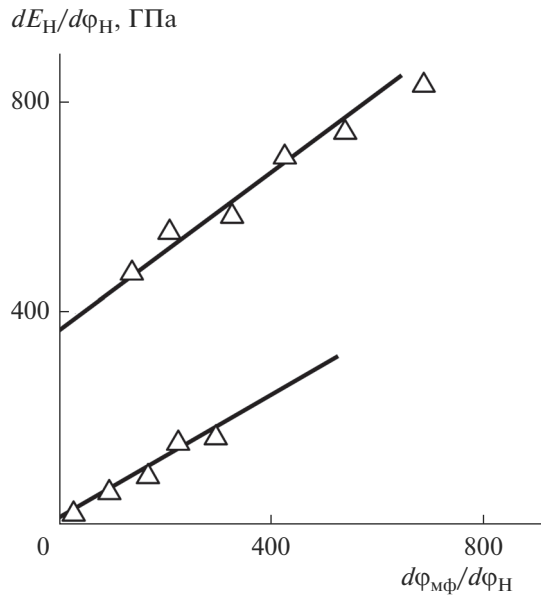


Рис. 1. Соотношение $dE_H/d\phi_H(d\phi_{M\phi}/d\phi_H)$, соответствующее уравнению (1), для нанокompозитов ПММА–МУНТ.

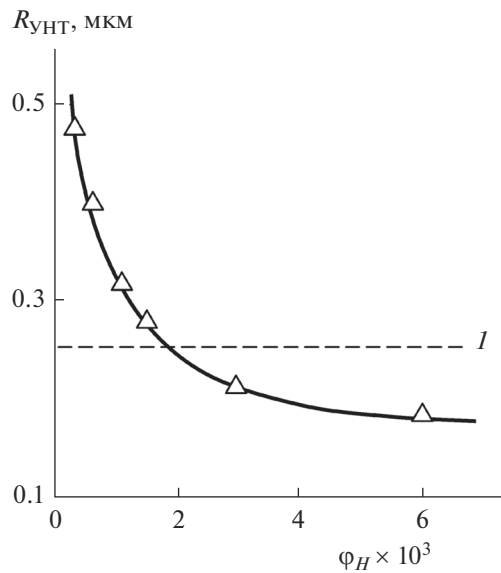


Рис. 2. Зависимость радиуса кольцеобразных формирований МУНТ $R_{УНТ}$ от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_H для нанокompозитов ПММА–МУНТ. Горизонтальная штриховая линия I указывает критическое значение $R_{УНТ}$ ($R_{УНТ}^{КР}$), соответствующее переходу от “открытых” кольцеобразных формирований к “замкнутым”.

где $r_{\text{УНТ}}$ – радиус углеродной нанотрубки.

При $\varphi_{\text{н}} = \varphi_{\text{н}}^{\text{кп}} = 0.002$ величина $R_{\text{УНТ}}^{\text{кп}} = 253$ нм. На рис. 2 показана зависимость $R_{\text{УНТ}}(\varphi_{\text{н}})$, рассчитанная с помощью уравнения (4), для рассматриваемых нанокомпозигов ПММА–МУНТ. При $\varphi_{\text{н}} = \varphi_{\text{н}}^{\text{кп}} \approx 0.002$ реализуется переход от “открытых”, т.е. образующих дугообразные кольцеобразные формирования или изогнутые углеродные нанотрубки [2, 7] к “замкнутым” или “истинным” кольцеобразным формированиям. Наиболее важным различием для этих видов кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок является их модуль упругости $E_{\text{нан}}$. Из данных рис. 1 и оценки согласно уравнению (1) следует, что величина $E_{\text{нан}} = 632$ ГПа для “открытых” кольцеобразных формирований и $E_{\text{нан}} = 34$ ГПа для “замкнутых”. Рассмотрим это различие в рамках двух микромеханических подходов. Величина $dE_{\text{н}}/d\varphi_{\text{н}}$ для начального линейного участка зависимости $E_{\text{н}}(\varphi_{\text{н}})$ при $\varphi_{\text{н}} < 0.002$ для нанокомпозигов ПММА–МУНТ составляет примерно 550 ГПа, что больше максимальной величины модуля упругости МУНТ $E_{\text{УНТ}} \approx 500$ ГПа, определенной для используемых в работе [1] углеродных нанотрубок, которые были получены методом каталитического осаждения паров. В случае “открытых” кольцеобразных формирований потенциал углеродных нанотрубок реализуется полностью [1]. Для “замкнутых” кольцеобразных формирований величина $dE_{\text{н}}/d\varphi_{\text{н}} \approx 41.7$ ГПа при $\varphi_{\text{н}} \geq 0.002$. Этот эффект обусловлен агрегацией МУНТ, формированием ими кольцеобразных структур.

Другая оценка может быть получена в рамках модифицированного правила смесей [11]:

$$E_{\text{н}} = (\eta_{\text{эф}} E_{\text{УНТ}} - E_{\text{м}}) \varphi_{\text{н}} + E_{\text{м}}, \quad (5)$$

где $\eta_{\text{эф}}$ – фактор эффективности длины, который отражает зависимость модуля упругости нанокомпозита от длины анизотропного нанонаполнителя и варьируется в пределах 0–1 [11].

Для “открытых” кольцеобразных формирований МУНТ $\eta_{\text{эф}} = 0.91$, что подтверждает почти полную реализацию потенциала МУНТ для указанных кольцеобразных формирований. Для “замкнутых” формирований величина $\eta_{\text{эф}} = 0.085$. Образование кольцеобразных формирований МУНТ “замкнутого” типа, снижает возможность реализации усиливающего потенциала углеродных нанотрубок. Эти данные подтверждают вывод авторов [7] о влиянии структуры нанонаполнителя на модуль упругости нанокомпозигов.

Авторы [10] исследовали причины экстремального поведения зависимости $E_{\text{н}}(\varphi_{\text{н}})$ для нанокомпозигов эпоксиполимер–углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями наполнителя с использованием фрактального анализа. Было обнаружено, что аналогичный описанному структурный переход в данных композитах реализуется при граничной фрактальной размерности $D_f(D_f^{\text{кп}})$ кольцеобразных формирований УНТ, равной ~ 1.50 . Указанные формирования являются аналогом макромолекулярных клубков, для которых размерность $D_f = 1.50$ дает граничное значение для прозрачных (протекаемых) и непрозрачных макромолекулярных клубков. Прозрачность макромолекулярных клубков и их аналогов – кольцеобразных формирований при $D_f \leq 1.50$ означает, что клубки могут беспрепятственно проникать друг в друга [12, 13]. Это приводит к тому, что уровень межфазной адгезии полимерная матрица–нанонаполнитель будет существенно выше для “открытых” формирований углеродных нанотрубок по сравнению с “замкнутыми” [10]. В связи с этим перенос приложенного к образцу композита механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю будет происходить более интенсивно [14]. Степень переноса механического напряжения является важным фактором в процессе усиления нанокомпозигов [15]. Снижение этой

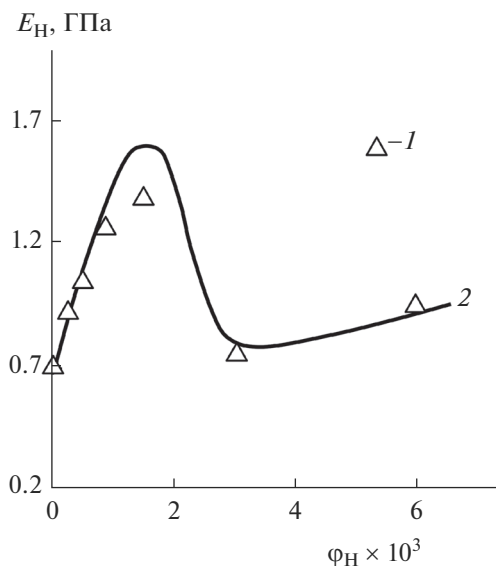


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанной согласно правилу смесей (уравнению (6)) (2) зависимостей модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПММА–МУНТ.

степени при достижении критических структурных точек определяет уменьшение модуля упругости нанокompозитов [9, 16, 17].

Кроме того, данные рис. 1 полученные согласно уравнению (1) показали, что величина $E_{мф} = 1.25–1.53$ ГПа. Этот параметр существенно не отличается от модуля упругости матричного полимера E_n , равного 0.70 ГПа, что позволяет использовать для определения модуля упругости E_n нанокompозитов ПММА–МУНТ правило смесей в его классическом и наиболее простом виде:

$$E_n = E_{нан}\varphi_n + E_m(1 - \varphi_n). \quad (6)$$

На рис. 3 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно правилу смесей, т.е. уравнению (6), зависимостей $E_n(\varphi_n)$ для нанокompозитов ПММА–МУНТ. Из этого сравнения следует, что теоритические данные и результаты эксперимента хорошо согласуются (среднее расхождение между ними составляет 7.2%, т.е. оно находится на уровне погрешности эксперимента при определении модуля упругости нанокompозитов [1, 18]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы подтверждают определяющую роль структуры углеродных нанотрубок в определении модуля упругости полимерных нанокompозитов. “Открытые” образования углеродных нанотрубок позволяют практически полностью реализовать их усиливающий потенциал, а образование “замкнутых” формирований приводит к снижению реализации указанного потенциала почти в 20 раз. Модуль упругости полимерных нанокompозитов корректно описывается простым правилом смесей в его первоначальной трактовке, если в качестве его параметров использовать значения модуля упругости углеродных нанотрубок или их агрегатов. При этом исходные

величины модуля упругости и степени анизотропии нанонаполнителя не имеют значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N.* Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate) – based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate) – functionalized nanotubes // *Advanced Functional Mater.* 2006. V. 16. № 12. P. 1608–1614.
2. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В.* Эпоксиминовые композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолек. соед. А.* 2011. Т. 53. № 6. С. 897–905.
3. *Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сульянов С.Н.* Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолек. соед. А.* 2012. Т. 54. № 4. С. 568–577.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2017. Т. 60. № 6. С. 72–76.
5. *Schaefer D.W., Justice R.S.* How nano are nanocomposites? // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
6. *Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nagy J.B., Blau W.J., Ferreira M.S.* Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // *Polymer.* 2006. V. 47. № 23. P. 8556–8561.
7. *Schaefer D.W., Zhao J., Alexander M., Orler E.B.* Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Mater.* 2008. V. 4. № 10. P. 2071–2079.
8. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
9. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. № 5. С. 961–964.
10. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Моделирование углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков в нанокомпозитах со стеклообразной полимерной матрицей // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42. № 2. С. 250–256.
11. *Khan U., May P., O'Neill A., Bell A.P., Boussac E., Martin A., Semple J., Coleman J.N.* Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 2. P. 581–587.
12. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // *Доклады АН.* 2015. Т. 462. № 1. С. 41–44.
13. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Моделирование углеродных нанотрубок (нановолокон) как макромолекулярных клубков // *Известия ВУЗов. Физика.* 2015. Т. 58. № 8. С. 3–7.
14. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Зависимость степени усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя // *Физика и химия обработки материалов.* 2015. № 4. С. 65–69.
15. *Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N.* Enhancing the mechanical properties of BN-nanosheet – polymer composites by uniaxial drawing // *Nanoscale.* 2014. V. 6. № 9. P. 4889–4895.
16. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Структурная модель усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // *Журн. технической физики.* 2016. Т. 86. № 10. С. 99–103.
17. *Mikitaev A.K., Kozlov G.V.* The effect of interaction between carbon nanotubes (nanofibers) on interphase adhesion in polymeric nanocomposites // *Polymer Sci. – Series D.* 2016. V. 9. № 1. P. 110–113.
18. *Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Makysheva G.V.* A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber // *Polymer Sci. – Series D.* 2016. V. 9. № 3. P. 286–289.