

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ АФФИННОСТИ КОМПОНЕНТ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ИХ СВОЙСТВА

© 2022 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹. *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2021 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Введено понятие структурной аффинности (сродства) компонент нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки, количественно оцениваемое в рамках фрактального анализа. Показано, что степень аффинности компонент существенно влияет на важные для нанокompозитов характеристики – уровень межфазной адгезии и степень агрегации нанонаполнителя. Это означает, что степень аффинности полностью определяет модуль упругости нанокompозита при фиксированном содержании нанонаполнителя. В свою очередь, этот показатель определяется структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Создание высокомодульных нанокompозитов требует достижения полной (или близкой к ней) аффинности компонент указанных наноматериалов.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, аффинность, структура, агрегация, межфазная адгезия, фрактальная размерность

DOI: 10.31857/S0044185622050126

ВВЕДЕНИЕ

Аффинностью называется термодинамическая характеристика, количественно описывающая степень взаимодействия веществ [1]. Этот термин трактуется сродство одного вещества к другому при протекании какой-либо реакции. Это может быть химическим сродством, сродством к электрону, протону и т.п. В случае нанокompозитов под аффинностью, как правило, понимается термодинамическое сродство между нанонаполнителем и полимерной матрицей [2, 3]. Однако, кроме химических аспектов, применительно к полимерным нанокompозитам существует еще и структурная аффинность, которая заключается в близости структурных характеристик компонент нанокompозита, которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей поверхности нанонаполнителя и полимерной матрицы.

Целью настоящей работы является количественное описание указанной структурной аффинности и ее влияния на конечные свойства нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производ-

ства “Каплен” марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу $\sim(2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4.5.

В качестве нанонаполнителя применялись углеродные нанотрубки (УНТ) марки “Таунит”, имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокompозитах ПП/УНТ содержание УНТ варьировалось в пределах 0.25–3.0 мас. %.

Нанокompозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонент в расплаве в двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42 производства ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об./мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двусторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на испытательной универсальной машине Gotech Testing Machine ST-TCS 2000, производства ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

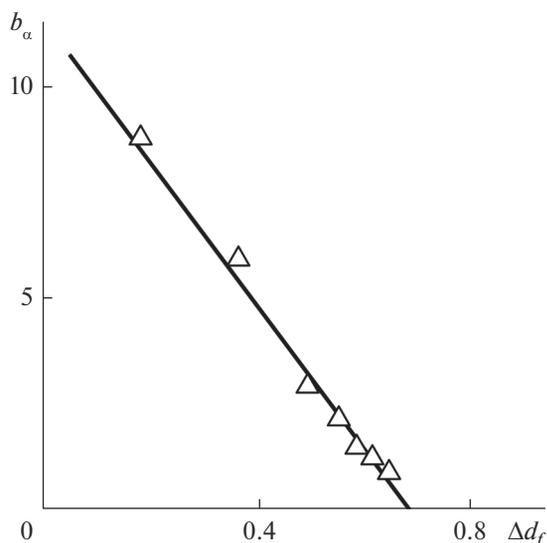


Рис. 1. Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от разности размерностей Δd_f для нанокompозитов ПП/УНТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, аффинность применительно к описанию межфазных эффектов в полимерных нанокompозитах можно трактовать как разность Δd_f фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы d_f и поверхности нанонаполнителя d_{surf} :

$$\Delta d_f = d_f - d_{surf}. \quad (1)$$

Значения размерностей d_f и d_{surf} можно определить следующим образом. Как известно [4], углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокompозита образуют кольцеобразные формирования радиуса R_{CNT} , для которых величина d_{surf} равна [5]:

$$d_{surf} = 2 + 1.75(R_{CNT} - 0.14), \quad (2)$$

где радиус R_{CNT} , задаваемый в микрометрах, для рассматриваемых нанокompозитов принят согласно данным [6].

Размерность структуры нанокompозита d_f , которая принята равной размерности структуры полимерной матрицы, определена согласно уравнению [6]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (3)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), ν – коэффициент Пуассона, определяемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]:

$$\frac{\sigma_Y}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (4)$$

где σ_Y и E_n – предел текучести и модуль упругости нанокompозита, соответственно.

Следует ожидать, что степень аффинности (структурного сродства) компонент нанокompозита Δd_f в первую очередь окажет влияние на уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель, который можно охарактеризовать безразмерным параметром b_α [8]. Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1.7}, \quad (5)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), c – коэффициент, равный для углеродных нанотрубок ~ 2.8 [8], φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое можно оценить согласно хорошо известной формуле [8]:

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

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, определяемая для углеродных нанотрубок следующим образом [8]:

$$\rho_n = 188(D_{CNT})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (7)$$

где D_{CNT} – наружный диаметр углеродной нанотрубки, задаваемый в нанометрах.

На рис. 1 приведена зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от аффинности компонент нанокompозита, характеризуемой разностью размерностей Δd_f , для нанокompозитов ПП/УНТ. Как и следовало ожидать, наблюдается сильное снижение b_α по мере увеличения Δd_f , которое описывается линейной зависимостью, аналитически выраженной следующим уравнением:

$$b_\alpha = 11.8 - 17.5\Delta d_f. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что максимальная для рассматриваемых нанокompозитов величина $b_\alpha = 11.8$ реализуется в случае полной аффинности компонент нанокompозита, т.е. $\Delta d_f = 0$. При $\Delta d_f = 0.68$ величина $b_\alpha = 0$, т.е. наблюдается полное отсутствие межфазной адгезии.

Далее рассмотрим влияние аффинности компонент нанокompозитов ПП/УНТ на степень агрегации нанонаполнителя, которая является наиболее важным процессом, отрицательно влияющим на свойства этих наноматериалов. Степень указанной агрегации можно оценить параметром χ , определяемым согласно уравнению [9]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}, \quad (9)$$

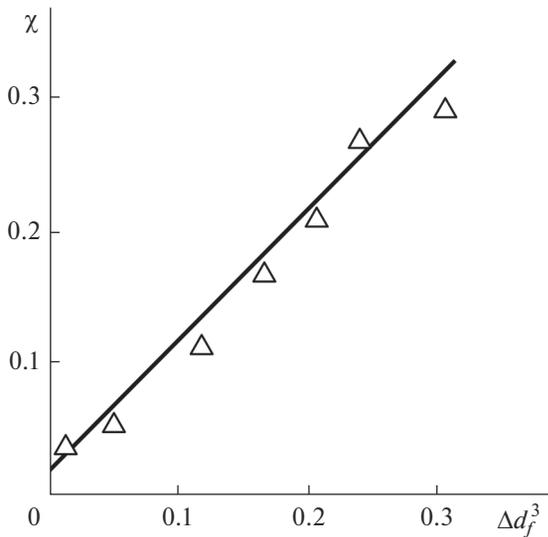


Рис. 2. Зависимость степени агрегации нанонаполнителя, характеризуемой параметром χ , от разности размерностей Δd_f для нанокомпозитов ПП/УНТ.

где ϕ_{if} – относительная доля межфазных областей.

Величину суммы $(\phi_n + \phi_{if})$ можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\phi_n + \phi_{if})^{1.7}. \quad (10)$$

На рис. 2 приведена зависимость $\chi[(\Delta d_f)^3]$ для рассматриваемых нанокомпозитов (такая форма этой зависимости выбрана с целью ее линеаризации). Данные рис. 2 аналитически описываются следующим уравнением:

$$\chi = 0.02 + 1.07(\Delta d_f)^3, \quad (11)$$

которая указывает на две специфические особенности взаимосвязи параметров χ и Δd_f . Во-первых, степень агрегации нанонаполнителя не может быть нулевой и минимальная величина χ для нанокомпозитов ПП/УНТ равна 0.02. Во-вторых, наблюдается очень сильная (кубическая) зависимость степени агрегации углеродных нанотрубок от аффинности компонент нанокompозита. Эта зависимость объясняется сравнением графиков рис. 1 и 2. Снижение степени аффинности, характеризуемой разностью Δd_f , ослабляет уровень межфазных связей, характеризуемый параметром b_{α} , которые препятствуют “слипанию” (объединению) отдельных наночастиц в их агрегаты и, как следствие, снижение b_{α} , обусловленное повышением Δd_f , интенсифицирует процесс агрегации.

Рост Δd_f по мере увеличения содержания углеродных нанотрубок в нанокompозитах ПП/УНТ обусловлен структурными факторами. Повыше-

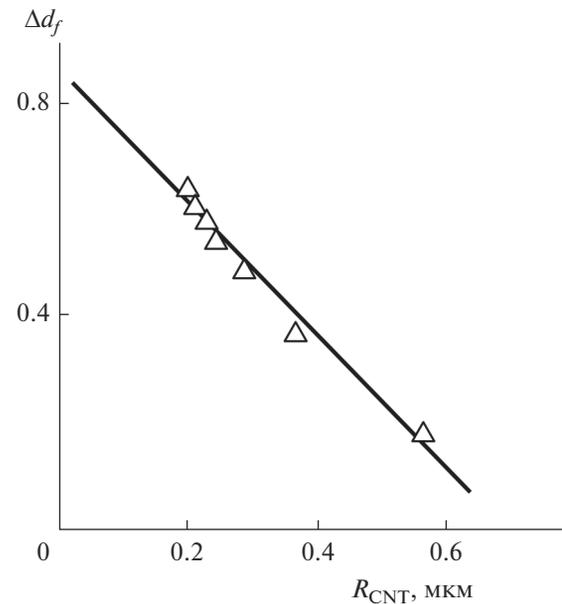


Рис. 3. Зависимость разности размерностей Δd_f от радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок R_{CNT} для нанокompозитов ПП/УНТ.

ние ϕ_n определяет снижение радиуса кольцеобразных формирований УНТ R_{CNT} и уменьшает размерность поверхности d_{surf} указанных формирований согласно уравнению (2) при практически постоянной размерности структуры нанокompозитов ПП/УНТ $d_f = 2.74$ [6]. Этот вывод подтверждается данными рис. 3, где приведена зависимость $\Delta d_f (R_{CNT})$ для нанокompозитов ПП/УНТ. Как и следовало ожидать, наблюдается снижение Δd_f по мере роста R_{CNT} , что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta d_f = 0.89 - 1.28R_{CNT}, \quad (12)$$

где R_{CNT} снова дается в микрометрах.

Очевидно, что величина R_{CNT} не может быть нулевой и меньше D_{CNT} , а ее теоретическое минимальное значение можно оценить из сочетания уравнений (8) и (12). При максимальном значении $\Delta d_f = 0.68$ минимальная величина R_{CNT} равна 0.164 мкм, что близко к аналогичной величине этого радиуса 0.208 мкм, полученной в рамках теории перколяции [6]. В свою очередь, величина $\Delta d_f = 0$ реализуется при $R_{CNT} = 0.72$ мкм. Это подтверждает структурное происхождение аффинности компонент полимерных нанокompозитов.

В работе [9] было предложено следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления E_n/E_m полимерных нанокompозитов:

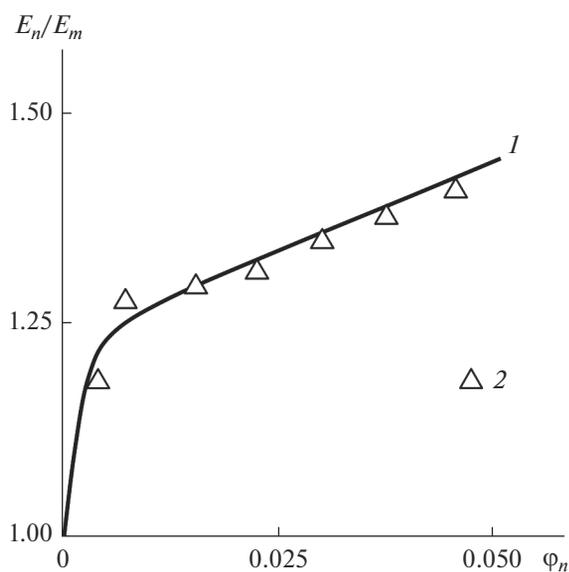


Рис. 4. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (14) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПП/УНТ.

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\phi_n}{\chi} \right)^{1.7}. \quad (13)$$

Сочетание уравнений (11) и (13) позволяет получить следующее соотношение для оценки степени усиления E_n/E_m нанокompозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\phi_n}{0.02 + 1.07 (\Delta d_f)^3} \right)^{1.7}. \quad (14)$$

Соотношение (14) важно в двух аспектах. Во-первых, оно демонстрирует, что один из наиболее важных показателей полимерных нанокompозитов, а именно, степень усиления, при фиксированном содержании нанонаполнителя определяется только аффинностью компонент нанокompозитов. Во-вторых, указанное соотношение указывает способ повышения модуля упругости нанокompозитов с высокомодульными нанонаполнителями (углеродными нанотрубками, графеном) снижением Δd_f . В настоящее время хорошо известен низкий уровень реализации потенциала указанных нанонаполнителей, который составляет примерно 8% [4]. Максимально достижимый модуль упругости нанокompозита E_n^{\max} можно оценить с помощью простого правила смесей [10]:

$$E_n^{\max} = E_{\text{CNT}} \phi_n + E_m (1 - \phi_n), \quad (15)$$

где E_{CNT} — номинальный модуль упругости углеродных нанотрубок, равный ~ 1000 ГПа [4].

Оценки согласно уравнению (15) при $\phi_n = 0.05$ дают E_n^{\max} или для случая рассматриваемых нанокompозитов с величиной $E_m \approx 1$ ГПа $E_n/E_m \approx 51$. Оценка величины E_n/E_m согласно уравнению (14) при $\phi_n = 0.05$ и $\Delta d_f = 0$ дает такое же значение E_n/E_m . Это означает, что для полной реализации высоких значений модуля упругости УНТ и графена необходимо достижение полной аффинности компонент нанокompозита или условия $\Delta d_f = 0$.

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (14) и полученной экспериментально зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПП/УНТ. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 3%, что не превышает экспериментальной погрешности определения этого параметра), подтверждающее корректность предложенной в настоящей работе модели.

И в заключение следует отметить следующее обстоятельство. В евклидовом приближении величины d_f и d_{surf} постоянны и соответственно равны 3 и 2, т.е. $\Delta d_f = 1$. Согласно уравнению (9) это означает отрицательные значения ϕ_{if} , а согласно уравнению (12) — отрицательные величины R_{CNT} , что не имеет физического смысла. Поэтому для анализа структуры и свойств полимерных нанокompозитов требуется применение методов фрактального анализа.

ВЫВОДЫ

Следовательно, в настоящей работе введен постулат физической или структурной аффинности (сродства) компонент нанокompозита как разности фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя. Увеличение этой разности (снижение аффинности) существенно уменьшает уровень межфазной адгезии и значительно (в кубической форме) усиливает процесс агрегации нанонаполнителя. Аффинность контролируется структурным фактором, а именно, образованием кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, т.е. их изгибом. Уровень аффинности, выраженный указанной выше разностью размерностей, полностью контролирует степень усиления или модуль упругости нанокompозита при фиксированном содержании нанонаполнителя. Реализация высокомодульных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки требует достижения полной (или близкой к ней) аффинности компонент указанных наноматериалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Патрушев Л.И.* В кн.: Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М., Наука, 2004, С. 526–547.
2. *Paul D.R., Robenson L.M.* // *Polymer*. 2008. V. 49. № 9. P. 3187–3204.
3. *Šupova M., Martynkova G.S., Varabaszova K.* // *Sci. Adv. Mater.* 2011. V. 3. № 1. P. 1–25.
4. *Schaefer D.W., Justice R.S.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
5. *Козлов Г.В.* Фрактальная механика полимеров. М., “Спутник +”, 2016, 356 с.
6. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В.* Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М., “Спутник +”, 2020, 292 с.
7. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука, 1994. 261 с.
8. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009. 278 с.
9. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61. № 2(360). С. 125–129.
10. *Ahmed S., Jones F.R.* // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. № 12. P. 4933–4942.