

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

И.В. Долбин¹, Гас.М. Магомедов², Г.В. Козлов¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, КБР, г. Нальчик, Россия

² Дагестанский государственный педагогический университет, Республика Дагестан, г. Махачкала, Россия

Исследована эффективность наполнения нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки, полученных разными способами – смешиванием в расплаве и растворе, а также сшиванием полимерной матрицы *in situ*. Обнаружено, что номинальный модуль упругости углеродных нанотрубок не влияет на их эффективность (повышение модуля упругости нанокomпозита) в качестве нанонаполнителя. В этом качестве двумя контролирующими параметрами являются жесткость полимерной матрицы и содержание углеродных нанотрубок в нанокomпозите. Характерно, что эффективный модуль упругости этого нанонаполнителя может быть как ниже, так и выше его номинальной величины.

Ключевые слова: нанокomпозит, углеродные нанотрубки, смешивание, расплав, раствор, сшивание, эффективность нанонаполнителя.

Введение

В настоящее время существует ряд способов оценки эффективности армирования полимерных нанокomпозитов разного рода нанонаполнителями, включая углеродные нанотрубки, и одним из наиболее распространенных способов является применение производной $dE_n/d\varphi_n$, где E_n – модуль упругости нанокomпозита, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя [1–5]. Указанная производная характеризует рост модуля E_n по мере повышения φ_n и чем больше параметр $dE_n/d\varphi_n$, тем выше эффективность нанонаполнителя [1]. В рамках правила смесей параметр $dE_n/d\varphi_n$ можно выразить следующим образом [1]:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} \approx \eta_0 \eta_l E_{\text{УНТ}} - E_m, \quad (1)$$

где η_0 и η_l – коэффициенты, учитывающие эффект ориентации и длины углеродных нанотрубок (УНТ) соответственно; $E_{\text{УНТ}}$ – номинальный модуль упругости УНТ ($E_{\text{УНТ}} = 600\text{--}1000$ ГПа [1, 2]); E_m – модуль упругости матричного полимера.

Из уравнения (1) следует, что наиболее полная реализация потенциала УНТ в качестве армирующего элемента для полимерных нанокomпозитов достигается при $\eta_0 \rightarrow 1$, $\eta_l \rightarrow 1$ и с учетом условия $E_{\text{УНТ}} \gg E_m$ [1] этот критерий можно записать в таком виде:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} \approx E_{\text{УНТ}}. \quad (2)$$

Авторы работы [1] сделали достаточно большую подборку величин $dE_n/d\varphi_n$ для нанокomпозитов полимер/УНТ с разными матричными полимерами, варьируемым содержанием нанонаполнителя УНТ, которые были получены разными методами. В результате был дан анализ частных факторов (кристаллизация, химические взаимодействия и т.п.), влияющих на величину $dE_n/d\varphi_n$ при разных условиях. Цель настоящей работы – разработка модели для общего описания эффективности нанонаполнителя $dE_n/d\varphi_n$ как функции указанных выше факторов.

Результаты и их обсуждение

Для экспериментального подтверждения предложенной в настоящей работе модели использованы параметры $dE_n/d\varphi_n$, E_m и φ_n для 18 нанокomпозитов полимер/УНТ с разными полимерными матрицами (т.е. с разными значениями E_m) и содержанием нанонаполнителя φ_n , полученных тремя разными способами (смешиванием в расплаве, растворе и применением функционализированных УНТ), которые табулированы в табл. 1, 2 и 5 работы [1]. Как показали авторы [6], модуль упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ определяется жесткостью полимерной матрицы, характеризуемой вели-

чиной E_m ($E_{\text{нан}}$ рассматривается как реальный (эффективный) модуль упругости нанонаполнителя, а не как номинальный модуль упругости УНТ $E_{\text{УНТ}}$ [2]). Это означает, что модуль упругости нанокомполита E_n , который растет по мере увеличения $E_{\text{нан}}$, согласно хорошо известному правилу смесей [6], будет также расти при повышении E_m и приведет к увеличению параметра $dE_n/d\phi_n$, согласно уравнению (1), при очевидном условии $E_{\text{нан}} = \eta_0 \eta_i E_{\text{УНТ}}$. Физический смысл такого изменения следующий. Авторы работы [6] получили такое уравнение:

$$D_f = (1.29 E_m)^{1/2}, \quad (3)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов нанонаполнителя.

Из уравнения (3) вытекает достаточно сильное (квадратичное) увеличение D_f по мере повышения E_m , а увеличение D_f , в свою очередь, определяет рост степени усиления нанокомполита E_n/E_m при фиксированном E_m (для одного и того же матричного полимера) [7]. Далее, в случае полимерных композитов вообще и нанокомполитов в частности увеличение ϕ_n приводит к повышению степени агрегации нанонаполнителя [8] и, следовательно, к снижению E_n . Исходя из этих соображений, можно предположить следующую форму соотношения между $dE_n/d\phi_n$ и E_m/ϕ_n :

$$\frac{dE_n}{d\phi_n} \sim \frac{E_m}{\phi_n}. \quad (4)$$

На рис. 1 приведено соотношение $dE_n/d\phi_n(E_m/\phi_n)$ в двойных логарифмических координатах (такая форма указанного соотношения выбрана из-за большого интервала абсолютных величин $dE_n/d\phi_n$ и E_m/ϕ_n , которые для разных нанокомполитов могут различаться на три порядка и более [1]) для 18 нанокомполитов, полученных тремя разными способами, указанными выше.

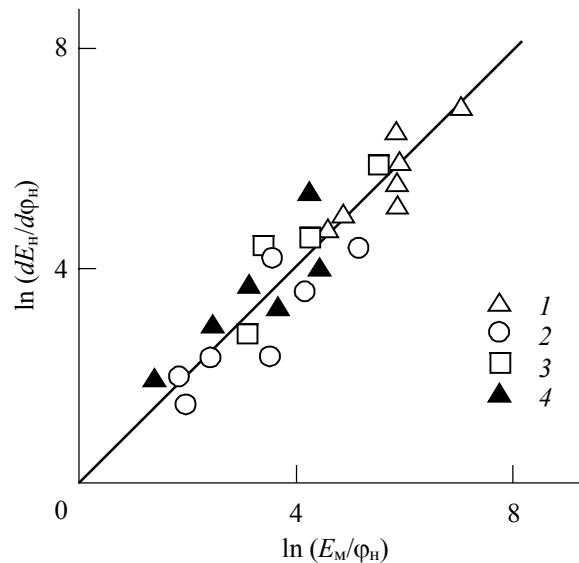


Рис. 1. Соотношение эффективности армирования углеродными нанотрубками $dE_n/d\phi_n$ и отношения E_m/ϕ_n в двойных логарифмических координатах для нанокомполитов полимер/УНТ, полученных смешиванием в растворе (1), расплаве (2), с использованием функционализированных нанотрубок (3) и нанокомполитов полипропилен/углеродные нанотрубки [9] (4)

Как следует из графика рис. 1, получено достаточно хорошее линейное соотношение между двумя указанными параметрами, что позволяет заменить знак пропорциональности в соотношении (4) на знак приближительного равенства. Такая замена позволяет сделать несколько важных с практической точки зрения выводов. Во-первых, номинальный модуль упругости нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – $E_{\text{УНТ}}$) не влияет на его эффективность $dE_n/d\phi_n$. Во-вторых, из соотношения (4) следует, что условие (2) может быть достигнуто при достаточно малых ϕ_n – если принять среднюю величину E_m для стеклообразных матричных полимеров равной 2.5 ГПа [1], то

предельная величина ϕ_n в этом случае составляет 0.0025 или эквивалентное массовое содержание W_n равно 0.4 мас.% при средней плотности ρ_n нанотрубок 1600 кг/м³ [10], поскольку соотношение между объемным ϕ_n и массовым W_n содержанием нанонаполнителя дается следующей простой формулой [6]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}. \quad (5)$$

Отметим широкую (практически универсальную) область применимости соотношения (4). На рис. 1 приведены данные для нанокомпозитов полимер/УНТ, полученные тремя очень различающимися методами, с различными типами углеродных нанотрубок и полимерных матриц, а также величинами $E_m = 0.8\text{--}6.3$ ГПа и $W_n = 0.3\text{--}60$ мас.%.

В таблице приведены данные работы [1] для случая $dE_n/d\phi_n \geq E_{\text{УНТ}} \approx 1000$ ГПа, из которых следует корректность условия (4) независимо от способа получения нанокомпозитов. Характерно, что эффективный модуль упругости $E_{\text{нан}}$ может существенно превышать номинальный модуль упругости углеродных нанотрубок $E_{\text{УНТ}}$, равный 600–1000 ГПа [1–3]. Этот постулат справедлив и в случае других нанонаполнителей, например, органоглины [6]. В третьих, для двух нанокомпозитов полимер/УНТ с каучукообразной полимерной матрицей авторы работы [1] получили очень низкие значения, равные 0.035–0.50 ГПа. Такое поведение полностью согласуется с соотношением (4), поскольку при прочих равных условиях, например, равных значениях ϕ_n , модуль упругости каучуков примерно на три порядка ниже соответствующего показателя для стеклообразных полимеров [11]. В четвертых, любое повышение величины E_m , независимо от способа его достижения, должно повышать эффективность нанонаполнителя в качестве армирующего элемента. В работе [5] нанокомпозиты поливинилхлорид/нитрид бора (ПВХ/НБ), полученные смешиванием в растворе тетрагидрофурана, показали невысокую эффективность нанонаполнителя ($dE_n/d\phi_n \approx 250$ ГПа). Однако одноосная вытяжка нанокомпозитов ПВХ/НБ до деформации 300% приводит к увеличению $dE_n/d\phi_n$ до ~ 700 ГПа. Одновременно вытяжка нанокомпозитов до указанной деформации дает увеличение E_m от 1.45 до 2.0 ГПа [5]. Этот эффект также полностью соответствует предсказанному соотношением (4). Следует отметить, что эффективность УНТ для ориентированных в расплаве нанокомпозитов волокон примерно в 4 раза выше, чем нанокомпозитов, полученных смешиванием в расплаве без ориентации [1].

На рис. 1 также приведены собственные экспериментальные данные для нанокомпозитов полипропилен/УНТ, полученных методом экструзии расплава [12], которые показали хорошее соответствие с результатами работы [1].

**Соотношение высокой эффективности УНТ $dE_n/d\phi_n (\geq E_{\text{УНТ}})$
и массового содержания углеродных нанотрубок W_n**

Метод получения нанокомпозитов	$dE_n/d\phi_n$, ГПа	W_n , мас.%
Сшивание матрицы	1200	0.10
Смешивание в растворе	1244	0.30
	990	0.90
Смешивание в расплаве	960	0.01

Авторы работы [1] указали, что наибольшую эффективность обеспечивают химически модифицированные углеродные нанотрубки, т.е. либо в случае нанокомпозитов с функционализированными УНТ, либо полученные полимеризацией *in situ*. Однако данные рис. 1 не подтверждают этот вывод – данные для нанокомпозитов полимер/УНТ с функционализированными нанотрубками ложатся на общую зависимость и по существу занимают промежуточное положение между нанокомпозитами, полученными смешиванием в расплаве и растворе [12, 13].

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что номинальный модуль упругости нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – углеродных нанотрубок) не влияет на его эффективность в качестве армирующего элемента нанокомпозитов. Двумя факторами, определяющими указанную эффективность, являются жесткость полимерной матрицы и степень наполнения, которая, в свою очередь, контролирует степень агрегации нанонаполнителя. Эффективный

модуль упругости углеродных нанотрубок может быть как ниже, так и выше его номинального значения. Достижение этого номинального значения модуля упругости нанотрубок реализуется при малых их концентрациях (меньше примерно 0.4 мас.%) и только в случае жестких стеклообразных матриц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. // Carbon. – 2006. – V. 44. – No. 9. – P. 1624.
2. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., et al. // Polymer. – 2016. – V. 47. – No. 23. – P. 8556.
3. Blond D., Barron V., Ruether M., et al. // Adv. Funct. Mater. – 2006. – V. 16. – No. 6. – P. 1608.
4. Khan U., May P., O'Neill A., et al. // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – No. 3. – P. 581.
5. Jan R., May P., Bell A.P., et al. // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – No. 9. – P. 4889.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 4. – С. 478.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 961.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61. – № 2. – С. 125.
9. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. // Изв. вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 1. – С. 112.
10. Green M.J., Behabtu N., Pasquali M., Adams W.W. // Polymer. – 2009. – V. 50. – No. 18. – P. 4979.
11. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – No. 16. – P. 6515.
12. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 89.
13. Суриков Вал.И., Рогачев Е.Е., Ласицина А.М. // Изв. вузов. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 7. – С. 54.

Поступила в редакцию 22.06.2022,
принята в печать 27.09.2022.

Долбин Игорь Викторович, к.х.н., ст. науч. сотр. Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КГБУ, e-mail: i_dolbin@mail.ru;

Магомедов Гасан Мусаевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики и методики преподавания ДГПУ, e-mail: gasan_mag@mail.ru;

Козлов Георгий Владимирович, ст. науч. сотр. УНИИД КГБУ.