

УДК 541.64: 546.26-162

DOI: 10.30987/article\_5c6526369085c9.74541589

Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов

## УСИЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СТЕКЛООБРАЗНОЙ И ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Рассмотрены две теоретические модели усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки со стеклообразной и эластомерной матрицей. Показана взаимосвязь реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок, структура которых моделируется как кольцеобразные формирования, и относительной доли межфазных областей. Обна-

ружено, что существует минимальное содержание межфазных областей, не влияющее на степень усиления нанокompозитов этого класса.

**Ключевые слова:** нанокompозит, углеродные нанотрубки, анизотропия, межфазные области, перколяция.

L.B. Atlukhanova, G.V. Kozlov

## STRENGTHENING OF POLYMERIC NANO-COMPOSITES WITH VITREOUS ELASTOMERIC MATRICE BY CARBON NANO-PIPES

Two theoretical models of nano-composites strengthening of polymeric carbon nano-pipes with the vitreous and elastomeric matrix are considered. The correlation of a real anisotropy level of nano-pipes the structure of which is modeled as annular formations and a relative part of interfacial areas is shown. It is

revealed that there is a minimum content of interfacial areas which has not an influence upon a strengthening degree of nano-composites of this class.

**Key words:** nano-composite, carbon nano-pipes, anisotropy, interfacial areas, percolation.

### Введение

Как хорошо известно [1; 2], введение одного и того же нанонаполнителя приводит к более эффективному усилению эластомеров по сравнению со стеклообразными полимерами. Это экспериментальное наблюдение требует соответствующего объяснения. Так, авторы [2] предложили следующее уравнение для описания степени усиления  $E_n/E_m$  нанокompозитов с анизотропным нанонаполнителем:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2\alpha C_a \varphi_n, \quad (1)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно;  $\alpha$  – эффективное аспектное отношение нанонаполнителя;  $C_a$  – фактор ориентации;  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Исследуя структуру углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерной матрице методами малоугловой рентгенографии и малоуглового рассеяния нейтронов, авторы [2] показали, что УНТ формируют кольцеобразные структуры, внешне напо-

минающие макромолекулярные клубки. Это обстоятельство обусловлено высокой степенью анизотропии и низкой поперечной жесткостью этого нанонаполнителя (модуль упругости УНТ в продольном и поперечном направлениях составляет ~1000 и 50 ГПа соответственно [3]). Сравнение величин  $\alpha$ , полученных структурным анализом и рассчитанных согласно уравнению (1), показало, что если для нанокompозитов полимер/УНТ со стеклообразной матрицей указанные методы дают примерно одинаковые значения  $\alpha$ , то в случае эластомерной матрицы первый из указанных методов дает величину  $\alpha$  на два порядка ниже полученной с использованием уравнения (1). Авторы [2] объяснили это расхождение накоплением энергии деформации в агрегатах нанонаполнителя (кольцеобразных структурах УНТ) согласно модели [4], что не учитывает уравнение (1). Кроме того, предполагается, что отношение модулей упругости агрегатов нанонаполнителя и полимерной матрицы го-

раздо выше для нанокompозитов с эластомерной матрицей, что также влияет на описанный выше эффект. Тем не менее авторы [2] признали, что в настоящее время общепринятого объяснения этого эффекта не существует. Исходя из изложенного целью настоящей работы является

### Эксперимент

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15-20 нм, внутренний диаметр 5-10 нм и длину 0,5-20 мкм. Эти МУНТ были функционализированы нонборненом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица - нанонаполнитель. В качестве полимерной матрицы использован полидициклопентадиен (ПДЦПД) [5].

Для получения нанокompозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(трициклофентил) фосфином рутения) до получения однородно-

### Результаты и обсуждение

Уравнение (1) не является единственным соотношением, позволяющим количественную оценку степени усиления нанокompозита. Так, еще 70 лет тому назад Гут предложил следующее полуэмпирическое уравнение для описания степени усиления наполненных каучуков [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,67\alpha\varphi_n + 1,62\alpha^2\varphi_n^2. \quad (2)$$

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнения (1) и (2). Величина коэффициента  $C_a$  обычно принимается равной 0,2 [2]. Плотность углеродных нанотрубок  $\rho_{УНТ}$  можно оценить согласно уравнению [1]

$$\rho_{УНТ} = 188(D_{УНТ} - d_{УНТ})^{1/3}, \quad (3)$$

где  $D_{УНТ}$  и  $d_{УНТ}$  – внешний и внутренний диаметры углеродных нанотрубок, равные для используемых МУНТ 17,5 и 7,5 нм соответственно [5].

разработка структурной модели, объясняющей разную степень усиления нанокompозитов полимер/УНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей на примере нанокompозитов полидициклопентадиен/многослойные углеродные нанотрубки (ПДЦПД/МУНТ) [5].

го раствора и сшивалась в течение 2 ч при 343 К и 1,5 ч при 443 К [5].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [5].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Гц в интервале температур 303-583 К при скорости нагрева 3 К/мин. Образцы имели размеры 35×5×1 мм [5].

Далее величина  $\varphi_n$  оценивалась согласно хорошо известной формуле [3]

$$\varphi_n = \frac{W_{УНТ}}{\rho_{УНТ}}, \quad (4)$$

где  $W_{УНТ}$  – массовое содержание углеродных нанотрубок.

Эффективное аспектное отношение  $\alpha$  для МУНТ определено в следующей последовательности. Степень усиления  $E_n/E_m$  в рамках перколяционной модели задается уравнением [1]

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1,7}, \quad (5)$$

где  $c$  – постоянный коэффициент, равный ~2,8 для УНТ [1];  $b_\alpha$  – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах.

Между радиусом кольцеобразных структур УНТ  $R_{УНТ}$  и параметром  $b_\alpha$  существует следующее соотношение [6]:

$$b_{\alpha} = 4,8(R_{УНТ}^2 - 0,28), \quad (6)$$

где  $R_{УНТ}$  дается в мкм.

Затем, моделируя кольцеобразную структуру УНТ как макромолекулярный клубок разветвленного полимера [2], можно определить персистентную длину  $A$  этой структуры, используя следующее уравнение [7]:

$$R_{УНТ}^2 = \frac{L_{УНТ}A}{6}, \quad (7)$$

где  $L_{УНТ}$  – длина МУНТ, оцениваемая равной  $\sim 20$  мкм [5].

И наконец, величина  $\alpha$  определена как отношение [7]

$$\alpha = \frac{A}{D_{УНТ}}. \quad (8)$$

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей  $E_n/E_m(W_{УНТ})$  для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (2) соответственно и полученных экспериментально. Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие.

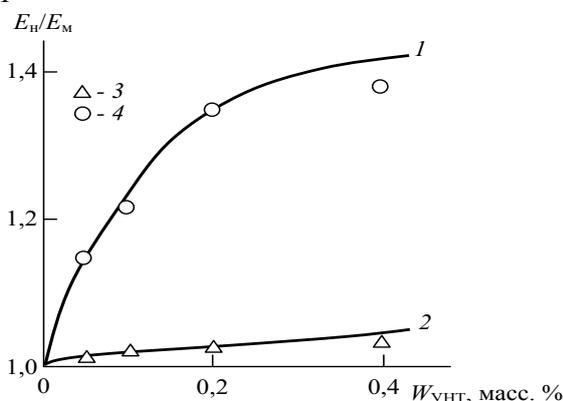


Рис. 1. Зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от массового содержания нанонаполнителя  $W_{УНТ}$ , рассчитанные согласно уравнениям (1) – 1 и (2) – 2 и полученные экспериментально – 3, 4, для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной – 1, 3 и эластомерной – 2, 4 матрицей

Отметим, что уравнение (2) отличается от уравнения (1) в двух отношениях. Во-первых, постоянный коэффициент  $y$  произведения  $\alpha\phi_n$  выше для первого из указанных уравнений (0,67 и 0,40 соответственно). Во-вторых, основным различием рассматриваемых уравнений является наличие члена  $1,62\alpha^2\phi_n^2$  в уравнении Гута, который будет сильно влиять на величину

$E_n/E_m$  по мере роста параметров  $\alpha$  и  $\phi_n$  в силу своей квадратичной формы.

Рассмотрим физические основы появления члена  $1,62\alpha^2\phi_n^2$  в уравнении (2). Оба рассматриваемых уравнения учитывают только роль нанонаполнителя в усилении полимерных нанокompозитов и пренебрегают соответствующей ролью межфазных областей, хотя в настоящее время и экспериментально [8], и теоретически [9] показано, что модуль упругости межфазных областей по абсолютной величине приближается к соответствующему параметру для агрегатов нанонаполнителя. Это означает, что межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель [1]. Определить относительную долю межфазных областей  $\phi_{mf}$  можно с помощью следующего соотношения [1]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\phi_n + \phi_{mf})^{1,7}. \quad (9)$$

На рис. 2 приведена зависимость  $(1,62\alpha^2\phi_n^2)^{1/2} = 1,27\alpha\phi_n$  от величины  $\phi_{mf}$  для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации). Как можно видеть, между параметрами  $1,27\alpha\phi_n$  и  $\phi_{mf}$  действительно существует линейная корреляция, аналитически описываемая следующим уравнением:

$$\alpha\phi_n = 4,38(\phi_{mf} - 0,05). \quad (10)$$

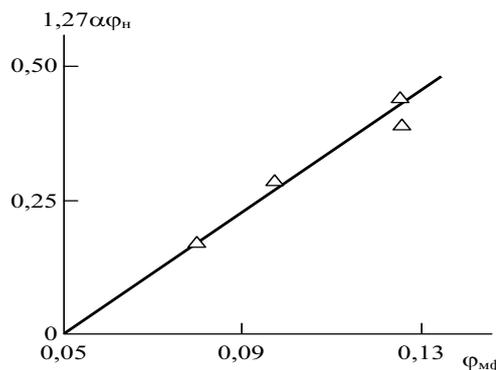


Рис. 2. Соотношение между параметром  $1,27\alpha\phi_n$  и относительной долей межфазных областей  $\phi_{mf}$  для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей

Уравнение (10) демонстрирует два важных аспекта. Во-первых, параметр  $\alpha\phi_n$

(и, следовательно, второй член в правой части уравнения (2)) определяется единственным фактором, а именно наличием межфазных областей. Во-вторых, существует критическое значение  $\varphi_{mf}=0,05$ , при котором указанный член в уравнении (2) отсутствует и это уравнение вырождается в уравнение (1) с точностью до константы. Снижение  $\varphi_{mf}$  ниже этой критической величины нивелирует эффект существования

### Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что зависимость степени усиления от содержания углеродных нанотрубок для полимерных нанокомпозитов со стеклообразной и эластомерной матрицей может быть описана двумя разными уравнениями, где уравнение Гута учитывает влияние межфазных

межфазных областей в полимерном нанокомпозите и практически сводит уравнение Гута к формуле (1) с точностью до константы. В связи с этим замечанием следует указать, что значения  $\varphi_{mf}$ , рассчитанные согласно уравнению (9), равны 0,015-0,024 и 0,080-0,127 для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей соответственно.

областей. Эффективное аспектное отношение нанонаполнителя в этом случае можно определить моделированием углеродных нанотрубок в полимерной матрице как кольцеобразных структур. Существует критическое значение относительной доли межфазных областей, ниже которого их влияние практически нивелируется.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 2009. - 278 с.
2. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules*. - 2007. - V. 40. - № 24. - P. 8501-8517.
3. Koerner, H. Deformation - morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube - thermoplastic polyurethane nanocomposites / H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia // *Polymer*. - 2005. - V. 46. - № 12. - P. 4405-4420.
4. Witten, T.A. Reinforcement of rubber by fractal aggregates / T.A. Witten, M. Rubinstein, R.H. Colby // *Phys. II France*. - 1993. - V. 3. - № 3. - P. 367-383.
5. Jeong, W. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites / W. Jeong, M.R. Kessler // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - № 2. - P. 7060-7068.
6. Микитаев, А.К. Влияние обработки ультразвуком на структуру углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика и химия обработки материалов*. - 2015. - № 2. - С. 80-83.
7. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров / В.П. Будтов. - СПб.: Химия, 1992. - 384 с.
8. Cadek, M. Morphological and mechanical properties of carbon nanotube - reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites / M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau // *Appl. Phys. Lett.* - 2002. - V. 81. - № 27. - P. 5123-5125.
9. Coleman, J.N. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling / J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, S. Ferreira // *Polymer*. - 2006. - V. 47. - № 23. - P. 8556-8561.
1. Mikitaev, A.K. *Polymeric Nano-Composites: Diversification of Structural Forms and Applications* / A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov. - M.: Science, 2009. - pp. 278.
2. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules*. - 2007. - V. 40. - № 24. - P. 8501-8517.
3. Koerner, H. Deformation - morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube - thermoplastic polyurethane nanocomposites / H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia // *Polymer*. - 2005. - V. 46. - № 12. - P. 4405-4420.
4. Witten, T.A. Reinforcement of rubber by fractal aggregates / T.A. Witten, M. Rubinstein, R.H. Colby // *Phys. II France*. - 1993. - V. 3. - № 3. - P. 367-383.
5. Jeong, W. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites / W. Jeong, M.R. Kessler // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - № 2. - P. 7060-7068.
6. Mikitaev, A.K. Ultrasonic processing impact upon carbon nano-pipe structure in polymeric nano-

- composites / A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Physics and Chemistry in Material Treatment*. – 2015. – No.2. – pp. 80-83.
7. Budtov, V.P. *Physical Chemistry of Polymeric Solutions* / V.P. Budtov. – S-Pb.: Chemistry, 1992. – pp. 384.
8. Cadek, M. Morphological and mechanical properties of carbon nanotube – reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites / M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – № 27. – P. 5123-5125.
9. Coleman, J.N. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling / J.N. Coleman, M. Cadek, K.P. Ryan, A. Fonseca, J.B. Nady, W.J. Blau, S. Ferreira // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – № 23. – P. 8556-8561.

*Статья поступила в редакцию 31.10.18.*

*Рецензент: д.хим.н., профессор Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова Хаширова С.Ю.*

*Статья принята к публикации 25.01.19.*

#### Сведения об авторах:

**Атлуханова Луиза Бремовна**, к.пед.н., доцент кафедры биофизики, информатики и медаппаратуры Дагестанского государственного медицинского университета, e-mail: [bremovna77@mail.ru](mailto:bremovna77@mail.ru).

**Atlukhanova Luiza Bremovna**, Can. Sc. Pedagogic., Assistant Prof. of the Dep. of Biophysics, Informatics and Medical Equipment, Dagestan State Medical University, e-mail: [bremovna77@mail.ru](mailto:bremovna77@mail.ru).

**Козлов Георгий Владимирович**, ст. науч. сотрудник УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, e-mail: [i\\_dolbin@mail.ru](mailto:i_dolbin@mail.ru).

**Kozlov Georgy Vladimirovich**, Senior Scientist of USRID of Berbekov State University of Kabardino-Balkaria, e-mail: [i\\_dolbin@mail.ru](mailto:i_dolbin@mail.ru).