

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ИХ УЛЬТРАМАЛОМ СОДЕРЖАНИИ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

¹Магомедов Г.М., ²Козлов Г.В., ²Долбин И.В.*

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Исследована структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозитов при их ультрамалом объемном содержании ($< 0,01$). Выявлено, что в таких условиях форма нанотрубок приближается к линейной. Это приводит к тому, что эффективные характеристики превышают номинальные значения, что, в свою очередь, существенно улучшает свойства нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные формирования, степень анизотропии, модуль упругости

THE SPECIFIC FEATURES OF CARBON NANOTUBES STRUCTURE AT THEIR ULTRASMALL CONTENT IN POLYMER NANOCOMPOSITES

¹Magomedov G.M., ²Kozlov G.V., ²Dolbin I.V.

¹Dagestan State Pedagogical University

²Kabardino-Balkarian State University

The structure of carbon nanotubes in polymer matrix of nanocomposites at their ultrasmall content ($< 0,01$) by volume was studied. It has been shown that in this case nanotubes form is approached to linear one. This leads to exceeding overstepping nanotubes effective characteristics by their nominal values. In its turn, this effect improves substantially nanocomposites properties.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, annular formations, anisotropy degree, elastic modulus

Введение

Полимерные нанокompозиты с ультрамалым содержанием углеродных нанотрубок (менее 1 масс. %) обладают уникальными свойствами. Так, авторы [1] обнаружили, что в нанокompозитах на основе полиметилметакрилат/многослойных углеродных нанотрубок (ПММА/МУНТ), полученных методом радикальной полимеризации *in situ*, введение всего 0,15 объемн. % нанонаполнителя удваивает модуль упругости нанокompозита по сравнению с исходным матричным ПММА. Отметим, что для достижения такого же результата в случае дисперсно-наполненных микрокомпозитах, т.е. композитов с наполнителем микронных размеров требуется введение ~ 20 объемн. % наполнителя в матричный полимер, т.е. примерно в 130 раз больше [2].

Другой особенностью поведения указанных нанокompозитов ПММА/МУНТ является величина модуля упругости нанонаполнителя (МУНТ) в полимерной матрице $E_{\text{нан}}$. Анализ микромеханических моделей показал, что эта величина может достигать 1564 ± 140 ГПа при номинальном модуле упругости используемых в работе [1] МУНТ ($E_{\text{УНТ}} = 500$ ГПа), установили для полученных методом химического осаждения паров (CVD) нанотрубок. Авторы [3–5] показали, что этот эффект обусловлен реальной ани-

зотропией МУНТ в полимерной матрице нанокомпозитов, которая может существенно отличаться от номинальной. Поэтому целью настоящей работы является изучение структурных факторов, определяющих указанные эффекты, на примере нанокомпозитов ПММА/МУНТ [1].

Экспериментальный раздел

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом CVD. Их наружный диаметр составляет $16,6 \pm 3,9$ нм, а длина – $1,20 \pm 0,6$ мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0,065–1,30 масс. % [1].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получены путем нанесения растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером $10 \times 2,5$ 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

Как известно [6], углеродные нанотрубки образуют кольцеобразные формирования (кластеры) с радиусом $R_{\text{УНТ}}$, величину которого можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left[158 \varphi_n (R_{\text{УНТ}}^2 - 0,022) \right]^{1,7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, принятое по данным работы [1]. Соотношение (1) определяет величину $R_{\text{УНТ}}$ в мкм [3].

Используя известную аналогию между полимерными макромолекулами и углеродными нанотрубками [6, 7], можно определить длину «участка жесткости» A для кольцеобразных формирований МУНТ (аналога сегмента Куна в случае макромолекулярных клубков) с помощью уравнения [3]:

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

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

И наконец, степень анизотропии МУНТ α в кольцеобразных кластерах определяется следующим образом [3]:

$$\alpha = \frac{A}{d_{\text{УНТ}}}, \quad (3)$$

где $d_{\text{УНТ}}$ – наружный диаметр углеродной нанотрубки.

Полученные указанным образом величины α варьируются в пределах 30–640 для рассматриваемых нанокомпозитов. Отметим, что номинальная величина α для полностью вытянутых линейных МУНТ, используемых в работе [1], составляет ~ 72 , что значительно ниже эффективных значений. Такого результата следовало ожидать (особенно при больших абсолютных величинах $R_{\text{УНТ}}$), поскольку параметр A является квадратичной функцией $R_{\text{УНТ}}$ (уравнение (2)).

Следует полагать, что в предложенной трактовке эффективная величина α ($\alpha^{\text{эф}}$), вычисленная согласно уравнениям (1)–(3), характеризует не саму степень анизотропии МУНТ, а другое их качество, предположительно, жесткость. Основанием для такого утверждения является тот факт, что в нанокомпозитах ПММА/МУНТ и степень анизотропии, и модуль упругости МУНТ существенно превышают свои номинальные значения. Для доказательства этого предположения следует определить жесткость

МУНТ, характеризуемую их модулем упругости в полимерной матрице нанокомпозита $E_{нан}$, согласно уравнению [8]:

$$E_{нан} = 17D_f^2 E_m, \quad (4)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов (кольцеобразных формирований) МУНТ, оцениваемая согласно формуле [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n. \quad (5)$$

Следует указать важный аспект применения уравнения (5) для расчета величины D_f . Полученные в рамках указанного уравнения с использованием экспериментальных значений степени усиления E_n/E_m величины D_f варьируются в интервале 1,17–8,16, т.е. они могут превышать размерность объемлющего евклидова пространства $d=3$. С физической точки зрения условие $D_f > d$ не является противоречием, если размерность D_f характеризует массу, т.е. меру, а не множество [9]. Кроме того, параметры α и D_f связаны между собой простым соотношением [8]:

$$\alpha = 17D_f^2, \quad (6)$$

из которого следует, что аномально большие эффективные значения $\alpha^{эф}$, превышающие номинальную величину α , определяют высокие значения D_f и, как следствие, условие $D_f > d$.

На рисунке 1 показано сравнение модуля упругости нанонаполнителя $E_{нан}$ и степени его анизотропии $\alpha^{эф}$, рассчитанных указанными выше способами. Из этого сравнения следует, что между параметрами $E_{нан}$ и $\alpha^{эф}$ установлено примерное равенство:

$$E_{нан} \approx \alpha^{эф}, \quad (7)$$

подтверждающее постулат, что эффективное аспектное отношение $\alpha^{эф}$ является мерой жесткости углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита.

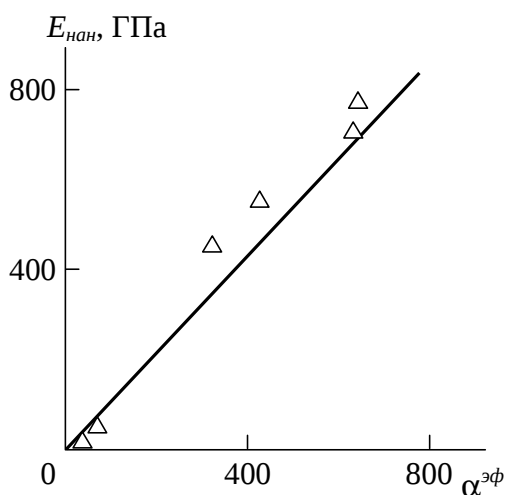


Рисунок 1 – Соотношение модуля упругости $E_{нан}$ и эффективной степени анизотропии $\alpha^{эф}$ нанонаполнителя для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

Авторы [10] показали, что эффективность углеродных нанотрубок в качестве армирующего элемента в полимерных нанокомпозитах, описанная в работе [11] как производная $dE_n/d\varphi_n$, равна:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} \approx E_{нан}. \quad (8)$$

Соотношение (8) указывает на значимость параметров $E_{нан}$ или $\alpha^{эф}$, поскольку эффективность МУНТ $dE_n/d\phi_n$ по существу определяет качество нанокompозита. Другим показателем эффективности нанонаполнителя служит его степень дисперсности η_d , которая рассчитывается по формуле [12]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\phi_n^{1/2}}. \quad (9)$$

Следует отметить очень высокие значения η_d , полученные для нанокompозитов ПММА/МУНТ, колеблясь в диапазоне ~ 25 –472. Ранее была предложена следующая зависимость η_d от диаметра частиц дисперсного нанонаполнителя $d_{част}$ [12]:

$$\eta_d = \frac{0,408}{d_{част}}, \quad (10)$$

где величина $d_{част}$ задается в мкм.

Согласно уравнению (10) степень дисперсности η_d для МУНТ до порога их перколяции соответствует аналогичному показателю для дисперсных нанонаполнителей с $d_{част}=0,86$ –2,60 нм, что указывает на очень высокую степень дисперсности МУНТ до порога перколяции. При значениях ϕ_n , превышающих порог перколяции, величина η_d для МУНТ сопоставима с показателем для дисперсных наночастиц диаметром ~ 18 нм.

На рисунке 2 приведена зависимость эффективности нанонаполнителя $dE_n/d\phi_n$ от степени его дисперсности η_d для нанокompозитов ПММА/МУНТ, которая аппроксимируется следующей простой формулой:

$$\frac{dE_n}{d\phi_n} = 1,67\eta_d, \quad (11)$$

которая показывает, что качество полимерных нанокompозитов однозначно контролируется степенью дисперсности используемого нанонаполнителя. Кроме того, из приведенного выше сравнения следует, что этот показатель существенно выше для углеродных нанотрубок по сравнению с дисперсным нанонаполнителем.

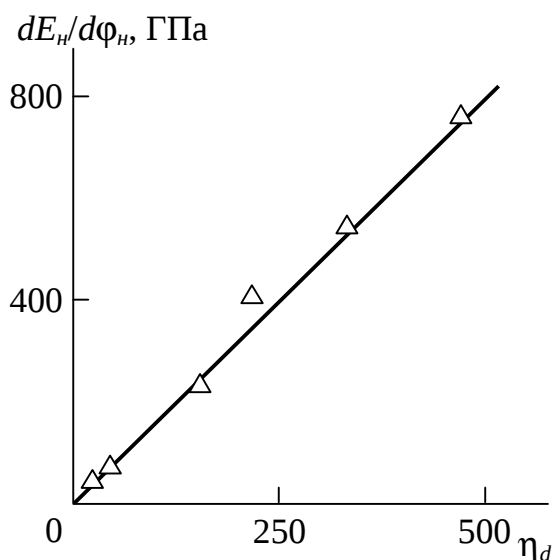


Рисунок 2 – Зависимость эффективности нанонаполнителя в качестве армирующего элемента структуры $dE_n/d\phi_n$ от степени дисперсности нанонаполнителя η_d для нанокompозитов ПММА/МУНТ

В заключение отметим, что полученные согласно уравнению (11) значения $dE_n/d\phi_n=33$ –793 ГПа для рассматриваемых нанокompозитов ПММА/МУНТ полностью согласуются с интервалом аналогичных значений для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки, полученных методом растворов, для которых $dE_n/d\phi_n=5$ –1224 ГПа [11].

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что при ультрамалом (меньше 1 масс. %) содержании нанонаполнителя радиус кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок велик, и их форма приближается к линейной. Аналогия между этим типом нанонаполнителя и полимерными макромолекулами предполагает квадратичный рост «участка жесткости» кольцеобразных формирований МУНТ относительно их радиуса, что приводит к более высокой эффективной величине степени анизотропии МУНТ, чем номинальная. В такой трактовке эффективная степень анизотропии углеродных нанотрубок характеризует их жесткость в полимерной матрице нанокомпозита. Эффективность углеродных нанотрубок как армирующего элемента структуры нанокомпозитов напрямую зависит от степени их дисперсности, которая контролируется не только размером частиц нанонаполнителя, но и его структурой.

Библиография

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 // *Adv. Func. Mater.* 2006. V. 16, N 12. P. 1608–1614.
2. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
3. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки // *Пластические массы*. 2020. № 5-6. С. 33–35.
4. Долбин И.В., Давыдова В.В., Кудрова Е.Г., Солодовник С.Г. Определение плотности углеродных нанотрубок // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2024. Т. 14, № 1. С. 11–14.
5. Долбин И.И., Козлов Г.В., Кудров Ю.В., Давыдова В.В., Долбин И.В. Механизмы разрушения биоразлагаемых полимерных композитов в условиях ударного нагружения // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2025. Т. 15, № 1. С. 10–15.
6. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
7. Green M.J., Behabtu N., Pasquali M., Adams W.W. Nanotubes as polymers // *Polymer*. 2009. V. 50, N 22. P. 4979–4997.
8. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник +, 2020. 292 с.
9. Пелити Л. Случайные блуждания с памятью // *Фракталы в физике* / ред. Л. Пьетронеро, Э. Тотатти. М.: Мир, 1988. С. 106–116.
10. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокомпозитов углеродными нанотрубками // *Известия вузов. Физика*. 2022. Т. 65, № 12. С. 128–131.
11. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // *Carbon*. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
12. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Наноиндустрия*. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.