

ТЕХНИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

УДК 541.64:539.2

**ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ
ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С УЛЬТРАМАЛЫМИ
КОНЦЕНТРАЦИЯМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ**

Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин^{1,*}, член-корреспондент РАН О. И. Койфман^{2,3}

Поступило 07.11.2018 г.

Рассмотрены структурные аспекты, определяющие степень усиления (повышение модуля упругости) нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя. Показано, что указанный параметр контролируется двумя факторами, а именно, структурой нанокompозита и типом армирующей компоненты. Введение нанонаполнителя в матричный полимер изменяет его структуру в силу формирования межфазных областей. Следовательно, эффективность нанонаполнителя как армирующего элемента определяется его способностью генерировать межфазные области.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, степень усиления, структура, межфазные области, армирующий элемент.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652486139-43>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно достаточно много работ (например, [1–3], в которых выявлена экстремальная зависимость модуля упругости нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от содержания нанонаполнителя при очень малых концентрациях (< 0,01 мас.%) последнего. Этот эффект обычно объясняется агрегацией углеродных нанотрубок и достижением ими порога перколяции. Однако эти объяснения носят чисто качественный характер и не учитывают специфические особенности структуры указанных нанокompозитов.

Теоретический анализ механических свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки выполняется с помощью правила смесей и микромеханических моделей для анизотропных нанонаполнителей (трактовки Хальпина–Цая, Мори–Танаки и др.) [4]. Указанные модели используют исходные характеристики матричного полимера и нанонаполнителя (модуль упругости, степень ани-

зотропии и т.п.), а также ряд подгоночных параметров [5]. Такие модели далеко не всегда корректно описывают механические свойства нанокompозитов в силу специфических особенностей формирования структуры последних, одной из которых является сильное изменение структуры полимерной матрицы по сравнению с матричным полимером, обусловленное введением нанонаполнителя [4].

Как известно, основной задачей физики полимерных материалов является получение соотношений структура–свойства. В настоящей работе впервые получено соотношение между интегральной и физически строгой характеристикой структуры полимерного нанокompозита (её фрактальной размерностью) и одним из наиболее важных свойств этих наноматериалов (относительным модулем упругости или степенью усиления). Также впервые продемонстрировано, что указанная фрактальная размерность определяется относительной долей межфазных областей, которая, в свою очередь, контролируется степенью дисперсии нанонаполнителя в полимерной матрице. Результаты настоящей работы позволяют сделать обобщение влияния разных структурных факторов на свойства полимерных нанокompозитов.

Поэтому целью настоящей работы является выяснение взаимосвязи степени усиления и структуры нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук, Иваново

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

в рамках фрактального анализа и теории перколяции на примере нанокompозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр $16,6 \pm 3,9$ нм и длину $1,20 \pm 0,6$ мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах $0,065–1,30$ мас. % [6].

Нанокompозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Плёнки нанокompозитов толщиной 75 мкм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером $10 \times 2,5$ мм [6].

Механические испытания на одноосное растяжение плёночных образцов нанокompозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [7] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и третьего подмножеств связаны с фрактальной размерностью этих кластеров d_f следующими соотношениями:

$$\beta = 1/d_f, \quad (1)$$

$$\nu = 2/d_f, \quad (2)$$

$$t = 4/d_f. \quad (3)$$

Напомним, что и структура полимерной матрицы [8], и каркас нанонаполнителя выше порога перколяции [9] являются перколяционными системами. Из уравнений (1)–(3) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с её фрактальной размерностью [7].

Авторы [7] также конкретизировали указанные выше подмножества применительно к структуре полимерных композитов следующим образом: первым подмножеством ($n = 1$) являются межфазные области, вторым ($n = 2$) — совокупность межфазных областей и наполнителя и третьим ($n = 4$) — собственно наполнитель.

Общее перколяционное соотношение для определения степени усиления нанокompозитов E_H/E_M , где E_H и E_M — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно, имеет следующий вид [7]:

$$E_H/E_M = 1 + 11(\varphi_H)^\alpha, \quad (4)$$

где φ_H — объёмное содержание нанонаполнителя, а перколяционный индекс близок (не обязательно равен) к критическим индексам перколяционной системы β , ν и t в зависимости от типа армирующей компоненты нанокompозита.

Как известно [10], фрактальная размерность d_f является наиболее физически строгой характеристикой структуры твёрдых тел, поскольку она определяет распределение элементов этой структуры в пространстве. Расчёт размерности d_f выполнен в следующей последовательности. Сначала оценивалась относительная доля межфазных областей φ_{mf} с помощью соотношения [4]

$$E_H/E_M = 1 + 11(\varphi_H + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (5)$$

где величина φ_H принята согласно данным работы [6].

Далее можно определить размерность каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя D_K с помощью уравнения [4]

$$\varphi_{mf} = 0,506(D_K - 2). \quad (6)$$

И, наконец, размерность d_f определена согласно уравнению [11]

$$d_f = 1,86 + 0,38 D_K. \quad (7)$$

Авторы [7] показали, что для рассматриваемых нанокompозитов ПММА/МУНТ экстремальная форма зависимости $E_H/E_M(\varphi_H)$ обусловлена достижением в рассматриваемом диапазоне φ_H трёх критических структурных точек для нанонаполнителя: порога перколяции, порога агрегации и начала формирования “замкнутых” кольцеобразных структур углеродных нанотрубок, которые близко расположены на шкале концентраций нанонаполнителя в интервале $\varphi_H = 0,025–0,040$. Поэтому для $\varphi_H < 0,030$ армирующей компонентой нанокompозитов ПММА/МУНТ являются межфазные области и критический индекс a в уравнении (4) определяется согласно формуле (1), а при $\varphi_H \geq 0,040$ указанной компонентой служит совокупность нанонаполнителя и межфазных областей, а индекс a рассчитывается согласно урав-

нению (2). На рис. 1 приведено сравнение рассчитанной указанным способом и полученной экспериментально зависимостей $E_H/E_M(\varphi_H)$ для рассматриваемых нанокomпозитов. Как следует из данных этого рисунка, получено хорошее как качественное (уравнение (4) воспроизводит экстремальную форму зависимости), так и количественное (среднее расхождение теории и эксперимента составляет ~8%) соответствие теоретических и экспериментальных результатов, что подтверждает корректность предложенной перколяционной модели. Важно отметить, что указанная модель предполагает зависимость степени усиления нанокomпозитов только от их структурного состояния, характеризуемого размерностью d_f , в случае фиксированной величины φ_H . Это указывает, что при фиксированном φ_H нанокomпозиты с разной структурой могут иметь значительно различающуюся степень усиления, что подтверждается на практике [12, 13]. Это обстоятельство предполагает необходимость разработки методов управления структурой нанокomпозитов.

Не менее важно отметить, что уравнение (4) не содержит традиционных при теоретической оценке показателей, характеризующих модуль упругости, ориентацию или анизотропию таких сильно анизотропных нанопополнителей, как углеродные нанотрубки. Тем не менее эти показатели могут влиять на величину $\varphi_{MФ}$ и, следовательно, на структуру нанокomпозита [14].

Рассмотрим физические основы изменения структуры нанокomпозитов ПММА/МУНТ, харак-

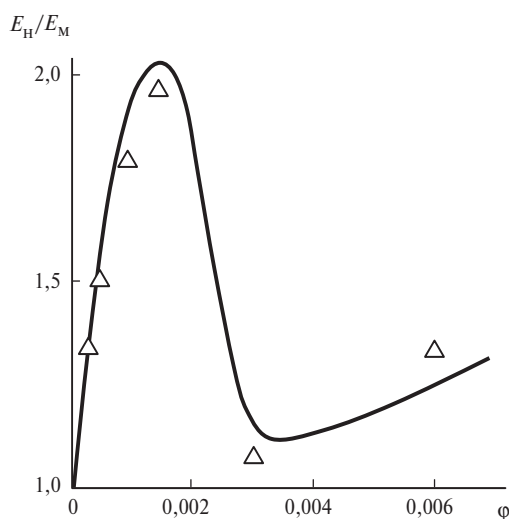


Рис. 1. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (4) (кривая) и полученной экспериментально (точки) зависимостей степени усиления E_H/E_M от объёмного содержания нанопополнителя φ_H для нанокomпозитов ПММА/МУНТ.

теризуемой её размерностью d_f , относительно структуры матричного полимера. Авторы [11] на примере дисперсно-наполненных полимерных композитов продемонстрировали, что введение нанопополнителя приводит к видоизменению (“возмущению”) структуры матричного полимера, что выражается увеличением d_f . Аналогичный эффект наблюдается и для рассматриваемых нанокomпозитов: увеличение φ_H от 0,0003 до 0,0060 приводит к повышению d_f от 2,720 до 2,866 при размерности структуры исходного матричного полимера $d_f^{ПММА} = 2,620$. На рис. 2 показана зависимость $d_f(\varphi_{MФ})$, которая показала линейный рост d_f по мере увеличения $\varphi_{MФ}$, что можно аналитически описать следующим уравнением:

$$d_f = d_f^{ПММА} + 0,73\varphi_{MФ}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что при максимальной для реальных твёрдых тел размерности $d_f = 2,95$ соответствующая величина $\varphi_{MФ} = 0,452$. Уравнение (8) также демонстрирует, что физический смысл видоизменения (“возмущения”) структуры матричного полимера при введении нанопополнителя заключается в формировании межфазных областей.

Очевидно, что образование межфазных областей и количественный показатель этого процесса $\varphi_{MФ}$ определяются уровнем межфазного взаимодействия полимерная матрица — нанопополнитель, характеризуемым параметром взаимодействия Флори–Хаггинса χ_{AB} , который определяется размерностью D_K [4]:

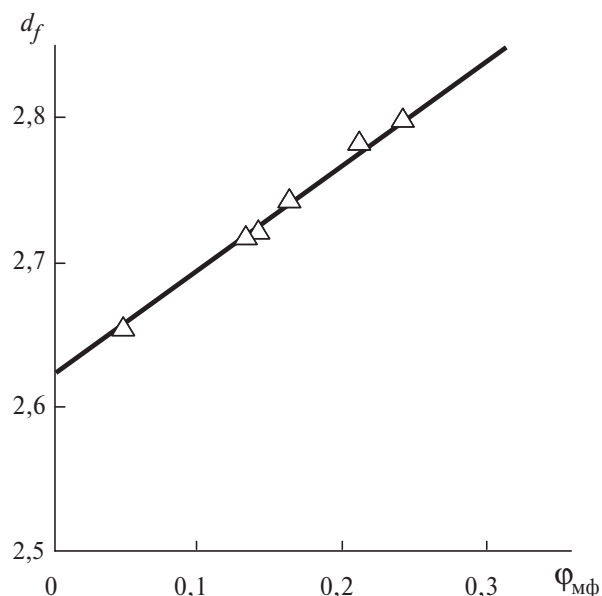


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности структуры d_f от относительной доли межфазных областей $\varphi_{MФ}$ для нанокomпозитов ПММА/МУНТ.

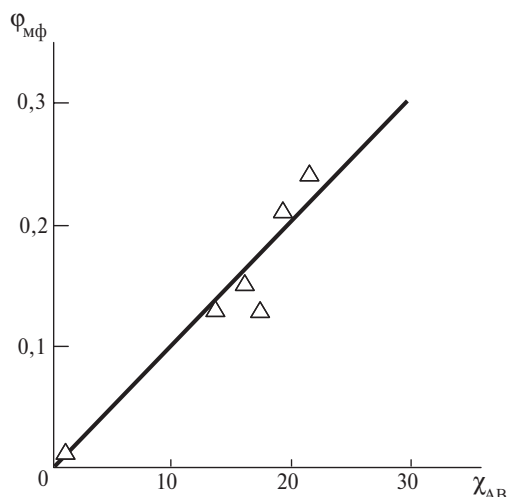


Рис. 3. Зависимость относительной доли межфазных областей $\phi_{\text{мф}}$ от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса χ_{AB} для нанокompозитов ПММА/МУНТ.

$$\chi_{\text{AB}} = 50(D_{\text{к}} - 2). \quad (9)$$

На рис. 3 приведена зависимость $\phi_{\text{мф}}(\chi_{\text{AB}})$, которая показала рост $\phi_{\text{мф}}$ по мере увеличения χ_{AB} , что и ожидалось. Это соотношение аналитически описывается следующим образом:

$$\phi_{\text{мф}} = 10^{-3} \chi_{\text{AB}}. \quad (10)$$

Следует указать важный с практической точки зрения аспект. Наиболее общее определение размерности $D_{\text{к}}$ имеет вид [11]

$$D_{\text{к}} = \ln N / \ln \rho, \quad (11)$$

где N — число частиц размером ρ .

Из уравнения (11) следует, что желательное для улучшения свойств нанокompозитов повышение $D_{\text{к}}$ достигается при фиксированной величине ρ увеличением N при одновременном снижении ρ , т.е. дисагрегацией нанонаполнителя и его равномерным распределением в пространстве полимерной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что структура нанокompозита является определяющим фактором для механических свойств этих наноматериалов наряду с типом армирующей компоненты. Размерность структуры нанокompозита определяется её видоизменением по сравнению со структурой матричного полимера в силу формиро-

вания межфазных областей. Как и следовало ожидать, относительная доля межфазных областей контролируется взаимодействиями на межфазной границе полимерная матрица–нанонаполнитель. Следовательно, свойства нанокompозитов в первую очередь определяются уровнем межфазных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyagawa H., Drzal L.T. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 18. P. 5163–5170.
2. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. // *Composites Sci. Techn.* 2005. V. 65. № 15–16. P. 2300–2313.
3. Jeong W., Kessler M.R. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 7060–7068.
4. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2008. 319 p.
5. Ahmed S., Jones F.R. // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. № 12. P. 4933–4942.
6. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. № 6. P. 1608–1614.
7. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Phys. Solid State*. 2015. V. 57. № 5. P. 574–577. DOI:10.1134/S1063783415050224
8. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure of the Polymer Amorphous State*. Utrecht; Boston: Brill Acad. Publ., 2004. 465 p.
9. Schaefer D.W., Justice R.S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
10. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G. *Fractal Mechanics of Polymers*. Toronto (N.J.): App. Acad. Press, 2015. 370 p.
11. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. *Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: The Fractal Analysis*. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2010. 282 p.
12. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 9. P. 4889–4895. DOI:10.1039/c3nr06711d
13. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. № 7. P. 1446–1449. DOI:10.1134/S1063783417070149
14. Козлов Г.В., Долбин И.В. // *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. № 6. С. 72–76.
15. Schnell R., Stamm M., Creton C. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 7. P. 2284–2292.

**THE FRACTAL MODEL OF REINFORCEMENT
OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES
WITH ULTRASMALL CONCENTRATIONS OF NANOFILLER**

G. V. Kozlov¹, I. V. Dolbin¹, Corresponding Member of the RAS O. I. Koifman^{2,3}

¹ Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russian Federation

² Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

³ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation

Received November 7, 2018

The structural aspects, defining reinforcement degree (enhancement of elasticity modulus) of nanocomposites polymer/carbon nanotubes with ultrasmall concentrations of nanofiller, were considered. It has been shown that the indicated parameter is controlled by two factors, namely, structure of nanocomposite and type of reinforcing component. Introduction of nanofiller in matrix polymer changes its structure in virtue of formation of interfacial regions. Hence, the efficiency of nanofiller as reinforcing element is defined by its ability to generate interfacial regions.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, reinforcement degree, structure, interfacial regions, reinforcing element.