

Моделирование углеродных нанотрубок и нановолокон как макромолекулярных клубков для оценки степени упрочнения нанокомпозитов

Г. В. Козлов, И. В. Долбин

Применение современных экспериментальных методов (ультрамалоуглового рассеяния рентгеновских лучей и малоуглового рассеяния нейтронов) показало, что углеродные нанотрубки в суспензиях и полимерной матрице нанокомпозитов образуют кластеры, аналогичные макромолекулярным клубкам полимерных цепей. Эта аналогия позволяет использование хорошо разработанных и опробованных методов физической химии (в том числе и фрактальной) для описания структуры указанных кластеров, которая является определяющим фактором в формировании свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Анализ структуры этих кластеров (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (нановолокна) показал, что они могут быть аналогами макромолекулярных клубков как линейных, так и разветвленных полимерных цепей, что определяется фрактальной размерностью кластеров. Граничным условием реализации того или иного типа кластеров является достижение критерия их протекательности или фрактальной размерности кластера, равной 1,50: если эта размерность $\leq 1,50$, то кластеры являются аналогом линейных полимерных цепей, а при размерности $> 1,50$ – разветвленных. При одинаковом содержании нанонаполнителя аналоги линейных цепей позволяют получить более высокую степень усиления (модуль упругости) нанокомпозитов, чем аналоги разветвленных. В первую очередь это обусловлено более высоким уровнем межфазной адгезии полимерная матрица – нанонаполнитель для первого типа кластеров углеродных нанотрубок (нановолокон) по сравнению со вторым. Предложены уравнения, позволяющие количественную оценку степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов на основе только степени разветвленности кластеров и содержания нанонаполнителя, которые показали хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: нанокомпозит, полипропилен, углеродные нанотрубки, структура, кластер, модуль упругости, межфазная адгезия.

Введение

Как хорошо известно [1, 2], углеродные нанотрубки и нановолокна формируют в полимерном нанокомпозите свернутые кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки. Такое поведение указанных нанонаполнителей обусловлено их высокой степенью

анизотропии и низкой поперечной жесткостью. В настоящее время предпринято несколько попыток использовать аналогию «углеродная нанотрубка–полимерная макромолекула» для теоретических оценок [1, 3]. Очевидно, что указанная аналогия позволяет использовать хорошо разработанные методы как классической [4], так и фрактальной [5] физической химии полимерных растворов для анализа поведения углеродных нанотрубок и нановолокон в полимерных нанокомпозитах.

Авторы [1] предположили, что кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок можно моделировать как разветвленные макромолекулы в полуразбавленных растворах. В связи с такой трактовкой возникает ряд вопросов: могут ли указанные структуры моделироваться и как линейные макромолекулы, что определяет степень разветвленности кольцеобразных структур углеродных нанотрубок и нановолокон и как указанная сте-

Козлов Георгий Владимирович, старший научный сотрудник.

Долбин Игорь Викторович, старший научный сотрудник, к.х.н.

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

Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Тел.: +7 (8662) 42-41-44+7, (928) 715-10-14.

E-mail: i_dolbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 мая 2017 г.

пень разветвленности влияет на степень усиления соответствующих полимерных наноконструктов? Целью настоящей работы является поиск ответов на поставленные вопросы путем проведения цикла экспериментальных исследований и теоретических оценок.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01 030. 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 использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых наноконструктах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в наноконструктах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %.

Наноконструкты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство 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 MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

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

Результаты и обсуждение

Степень разветвленности полимерной макромолекулы (и по аналогии с ней – кольцеобразной структуры УНТ (УНВ)) можно охарактеризовать параметром g , определяемым следующим образом [4]:

$$g = \frac{R_0^2}{R_{0,l}^2}, \quad (1)$$

где R_0 и $R_{0,l}$ – радиус инерции макромолекулярного клубка в θ -растворителе для разветвленного и соответствующего ему линейного полимера.

В рамках фрактальной физической химии полимерных растворов параметр g определяется согласно формуле [5]:

$$D_f = \frac{2}{0,85 + 0,45g}, \quad (2)$$

где D_f – фрактальная размерность кольцеобразных структур УНТ (УНВ).

Величину размерности D_f можно определить согласно следующей методике. Сначала рассчитывается радиус кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{\text{УНТ}}$ с помощью следующего перколяционного уравнения [6]:

$$\varphi_n = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (3)$$

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна), соответственно.

Величина φ_n рассчитывалась согласно хорошо известному уравнению [7]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [7]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (5)$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр углеродной нанотрубки (нановолокна), который дается в нм.

И, наконец, размерность D_f определяется в рамках модели необратимой агрегации с помощью следующего соотношения [2]:

$$R_{\text{УНТ}} = 2,43\varphi_n^{-1/(d-D_f)}, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), а $R_{\text{УНТ}}$ дается в нм.

Предварительные оценки показали линейное увеличение степени усиления E_n/E_m (где E_n и E_m – модули упругости наноконструкта и матричного полимера, соответственно) по мере роста параметра $(\varphi_n g)^{1/3}$. В такой трактовке зависимость E_n/E_m от $(\varphi_n g)^{1/3}$ можно выразить следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \left[3(\varphi_n g)^{1/3} - 0,1 \right] \quad (7)$$

для наноконструктов ПП/УНТ и

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \left[1,7(\varphi_n g)^{1/3} - 0,1 \right] \quad (8)$$

для нанокompозитов ПП/УНВ.

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (7), (8) и полученных экспериментально зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 2,8 %, что сравнимо с экспериментальной погрешностью определения модуля упругости). Указанные зависимости демонстрируют роль степени разветвленности кольцеобразных структур УНТ (УНВ) в процессе усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна): чем меньше параметр g или чем больше степень разветвленности указанных структур, тем ниже степень усиления рассматриваемых нанокompозитов. Этот аспект продемонстрирован на рис. 2, где приведены рассчитанные согласно уравнениям (7) и (8) при условии $g = 1,0$ (т. е., для линейных углеродных нанотрубок и нановолокон) и полученные экспериментально зависимости $E_n/E_m(\varphi_n)$. Как следует из этого сравнения, разветвленность кольцеобразных структур УНТ (УНВ), существующая в реальности ($g = 0,636-0,052$), приводит к существенному снижению степени усиления по сравнению с достижимой теоретически. Отметим, что отношение постоянных коэффициентов в уравнениях (7) и (8) ($3/1,7 \approx 1,76$) равно отношению диаметров УНТ и УНВ ($45/25 \approx 1,80$). Это наблюдение предполагает, что увеличение диаметра УНТ (УНВ), т. е. повышение их жесткости, приводит к росту степени усиления соответствующих полимерных нанокompозитов.

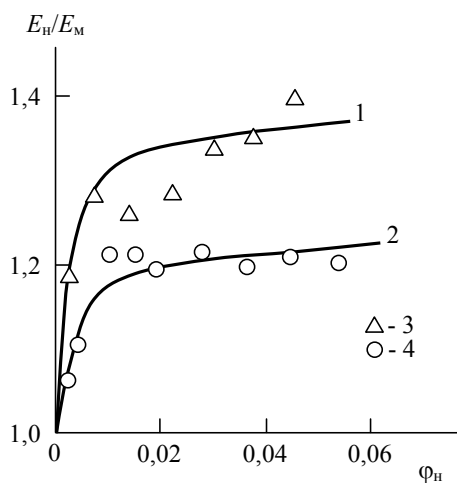


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (7) (кривая 1) и (8) (кривая 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4).

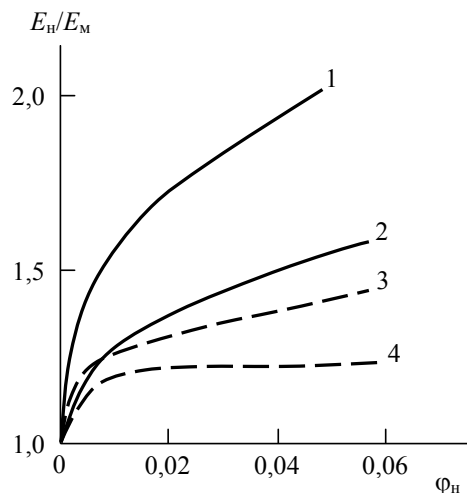


Рис. 2. Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n в случае линейных (1, 2) и разветвленных (3, 4) кольцеобразных структур нанонаполнителя для нанокompозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4).

Рассмотрим физические основы зависимости степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) от степени разветвленности кольцеобразных структур нанонаполнителя. Для разветвленных полимеров среднее число центров ветвления на одну макромолекулу m связано с параметром g следующим уравнением [4]:

$$g = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (9)$$

Очевидно, что в случае УНТ (УНВ) центры химического ветвления отсутствуют и для них параметр m характеризует число внутренних контактов на одну углеродную нанотрубку (нановолокно). В свою очередь, уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель, характеризуемый безразмерным параметром b_α [7], определяется числом контактов n указанных структурных компонент полимерного нанокompозита. Величина n может быть оценена согласно соотношению [5]:

$$n \sim R_{УНТ}^{d_f}, \quad (10)$$

где d_f – фрактальная размерность полимерной матрицы, равная 2,8 для ПП [2].

Можно предположить, что по мере роста степени разветвленности кольцеобразных структур УНТ (УНВ), характеризуемого снижением g , увеличение числа внутренних контактов m углеродных нанотрубок (нановолокон) приводит к снижению числа контактов полимерная матрица-нанонаполнитель n (внутренние контакты УНТ

или УНВ заменяют или вытесняют последние), что в конечном итоге уменьшает параметр b_α , т. е. снижает уровень межфазной адгезии. Этот эффект влечет за собой уменьшение степени усиления нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ согласно уравнению [7]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + (c\phi_H b_\alpha)^{1,7}, \quad (11)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 2,8 для углеродных нанотрубок [7].

На рис. 3 приведена зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α (который определен согласно уравнению (11)), от величины отношения $(n/m)^{1/3}$. Как и предполагалось выше, величина b_α увеличивается по мере роста n и/или снижения m , что в конечном счете определяет изменение степени усиления рассматриваемых нанокompозитов.

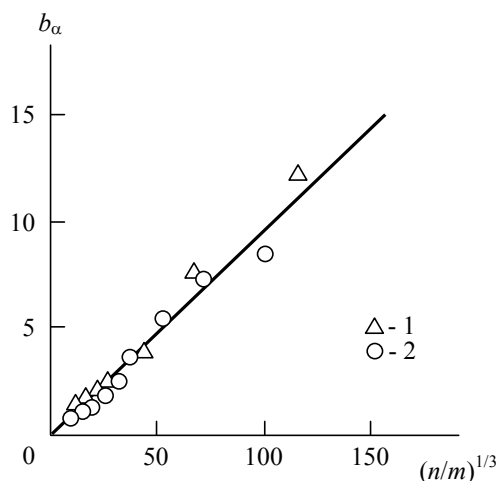


Рис. 3. Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от величины отношения (n/m) для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2).

И в заключение отметим, что, согласно уравнению (2), переход от разветвленных кольце-

образных структур к линейным происходит при $g = 1,0$ или $D_f = 1,538$. Указанная величина D_f соответствует размерности протекаемых кольцеобразных структур, для которых $D_f = 1,50$. Для таких структур характерно полное взаимопроникновение как УНТ (УНВ) друг относительно друга, так и доступ полимера во внутренние области их кольцеобразных структур.

Заключение

Результаты настоящей работы показали, что кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок и нановолокон могут моделироваться как разветвленными, так и линейными макромолекулами в зависимости только от их фрактальной размерности. Границей между указанными типами углеродных нанотрубок и нановолокон является размерность протекаемого клубка. Повышение степени разветвленности кольцеобразных структур указанных нанонаполнителей приводит к снижению степени усиления соответствующих нанокompозитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaefer D. W., Justice R. S. // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. No. 24. P. 8501.
2. Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., Alov V. Z., Karnet Yu. N. // *Nanomechanics Sci. Techn. Intern. J.* 2012. Vol. 3. No. 2. P. 99.
3. Ramesh S., Ericson L. M., Davis V. A., Saini R. K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W. F., Adams W., Hauge R. H., Smalley R. E. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. No. 26. P. 8794.
4. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. – СПб.: Химия, 1992.
5. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. *Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014.
6. Bridge B. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. Vol. 8. No. 2. P. 102.
7. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009. [А. К. Mikitaev, G. V. Kozlov and G. E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008)].

Modeling of carbon nanotubes and nanofibers as macromolecular coils for estimation of the reinforcement degree of nanocomposites

G. V. Kozlov and I. V. Dolbin

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevski str., Nal'chik-360004, KBR, Russia
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Received May 24, 2017

The application of modern experimental methods (ultrasmall-angle X-ray scattering and small-angle neutron scattering) was shown, that carbon nanotubes in suspensions and polymer matrix of nanocomposites form clusters, similar to macromolecular coils of polymer chains. This analogy allows using of well developed and approved methods of physical chemistry (including and fractal one) for description of structure of the indicated clusters, which is decisive factor in properties formation of nanocomposites polymer/carbon nanorubes. The analysis of structure of these clusters (ring-like formations) of carbon nanotubes in polymer matrix of nanocomposites polypropylene/carbon nanotubes (nanofibers) was shown, that they can be analogs of macromolecular coils of both linear and branched polymer chains, that is defined by fractal dimension of clusters. The boundary condition of both types clusters realization is reaching of their penetration criterion or fractal dimension of cluster, which is equal to 1.50: if this dimension ≤ 1.50 , then clusters are analogue of linear polymer chains and at dimension > 1.50 – branched ones. At the same contents of nanofiller analogues of linear chains allow to obtain higher reinforcement degree (modulus of elasticity) of nanocomposites, then analogues of branched ones. In the first place this is due to higher level of interfacial adhesion polymer matrix – nanofiller for first type of clusters of carbon nanotubes (nanofibers) in comparison with second one. The equations are proposed, allowing quantitative estimation of reinforcement degree of the considered nanocomposites on the basis of branching degree of clusters and nanofiller contents only, which are shown good correspondence with experimental data.

Keywords: nanocomposite, polypropylene, carbon nanotubes, structure, cluster, modulus of elasticity, interfacial adhesion.

REFERENCES

1. D. W. Schaefer and R. S. Justice, *Macromolecules* **40**, 8501 (2007).
2. Yu. G. Yanovsky, G. V. Kozlov, Z. M. Zhirikova, V. Z. Aloev, and Yu. N. Karnet, *Nanomechanics Sci. Techn. Item. J.* **3**, 99 (2012).
3. S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. F. Billups, W. Adams, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 8794 (2004).
4. V. P. Budtov, *Physical Chemistry of Polymer Solutions*. (Khimiya, Sankt-Peterburg, 1992) [in Russian].
5. G. V. Kozlov, I. V. Dolbin, and G. E. Zaikov, *Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. (Apple Academic Press, Toronto, New Jersey, 2014).
6. B. Bridge, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 102 (1989).
7. A. K. Mikitaev, G. V. Kozlov, and G. E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008; Nauka, Moscow, 2009).