

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-42-45>

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

© Луиза Бремовна Атлукханова¹, Георгий Владимирович Козлов², Игорь Викторович Долбин^{2*}

¹ Дагестанский государственный медицинский университет; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина 1.

² Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова; Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173; e-mail: i_dolbin@mail.ru

*Статья поступила 13 марта 2019 г. Поступила после доработки 18 июля 2019 г.
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Известно, что из-за высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости углеродные нанотрубки образуют кольцеобразные структуры (фрактальные объекты) в полимерной матрице нанокompозитов. Для количественной характеристики структуры нанонаполнителя (углеродных нанотрубок) в полимерной матрице использована фрактальная размерность, для расчета которой предложены две методики, основанные на моделях необратимой агрегации и фрактального анализа. Полученные с применением обоих подходов результаты хорошо согласуются (в пределах 6 %) между собой. Установлено, что формирование кольцеобразных структур происходит по механизму кластер-кластер (объединением мелких формирований в более крупные, а не отдельных нанотрубок). Кроме того, метод фрактального анализа учитывает влияние полимерной матрицы на структуру кольцеобразных формирований и, следовательно, свойства полимерных нанокompозитов. Корректность использованных методик проверяли с помощью перколяционной модели усиления, показавшей хорошее соответствие теории и эксперимента при применении фрактальных размерностей, определенных обоими способами. Это означает, что при фиксированном содержании нанонаполнителя свойства нанокompозитов определяются только структурой нанонаполнителя. Иначе говоря, существенное изменение свойств (для степени усиления более чем на порядок) возможно даже при малом содержании нанонаполнителя, которое реализуется только вариацией его структуры. При этом вариация структуры может быть достигнута методами обработки нанонаполнителя (использованием ультразвука, функционализации, построением особых типов каркаса нанонаполнителя и др.).

Ключевые слова: нанокompозит; углеродные нанотрубки; структура; фрактальная размерность; межфазная адгезия; степень усиления; кольцеобразные формирования.

EVALUATION OF THE STRUCTURAL STATE OF CARBON NANOTUBES IN THE POLYMER MATRIX OF NANOCOMPOSITES

© Luiza B. Atlukhanova¹, Georgii V. Kozlov², Igor V. Dolbin^{2*}

¹ Dagestan State Medical University; pl. Lenina 1, Makhachkala, 367000, Russia.

² Berbekov Kabardino-Balkarian State University; ul. Chernyshevskogo 173, Nalchik, 360004, Russia; e-mail: i_dolbin@mail.ru

Received March 13, 2019. Revised July 18, 2019. Accepted July 24, 2019.

By virtue of high degree of anisotropy and small transverse stiffness, carbon nanotubes are known to form ring-shaped annular structures (fractal objects) in the polymer matrix of nanocomposites. We used the fractal dimension for quantitative and physically strict characterization of the nanofiller structure (carbon nanotubes) in the polymer matrix of nanocomposites. Two methods of calculation based on the models of irreversible aggregation and fractal analysis are proposed. The results obtained using both approaches match each other within 6%. It has been shown that formation of the annular structures occurs according to the cluster-cluster mechanism (i.e., by combining small formations into larger ones, rather than individual nanotubes). Moreover, the method of fractal analysis takes into account the effect of the polymer matrix on the structure of ring-shaped formations and, hence, on the properties of polymer nanocomposites. The correctness of the methods thus used was proved using the percolation model, which showed good agreement between the theory and experiment when using fractal dimensions determined by both methods. This means that for a fixed nanofiller content, the properties of nanocomposites are determined only by the nanofiller structure. In other words, a significant change in the properties (for the degree of reinforcement more than by an order of magnitude) is possible even at a low content of a nanofiller, which is

realized only through change in the nanofiller structure using various methods of nanofiller treatment (ultrasound, functionalization, construction of special types of nanofiller frame, etc.).

Keywords: nanocomposite; carbon nanotubes; structure; fractal dimension; interfacial adhesion; reinforcement degree; ring-shaped annular structures.

Введение

Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) в полимерной матрице нанокомпозитов образуют кольцеобразные формирования — структурный аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [1]. Размерность этих формирований — фрактальных объектов — варьируется в достаточно широких пределах ($D_f = 1,57 - 2,93$) [1]. Фрактальная размерность — структурная характеристика, поскольку она описывает пространственное распределение элементов объекта [2]. Свойства полимерных нанокомпозитов контролируются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице [3]. Очевидно, что без характеристики его структуры невозможно получить количественные соотношения структура — свойства для данных материалов.

Цель работы — разработка метода количественной оценки структурного состояния нанонаполнителя в полимерной матрице и учет его влияния на свойства нанокомпозитов [4].

Материалы и методика

В качестве нанонаполнителя использовали однослойные УНТ, обработанные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН). УНТ-СООН обладают специфическими окончаниями для химической функционализации: они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Другие необходимые реагенты применяли в состоянии поставки [4].

Нанокомпозиты на основе полиамида-6 (ПА-6) с полимеризацией *in situ* получали следующим образом. УНТ и капролактамы загружали в колбу. Смесь обрабатывали ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 ч для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну, к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту. Суспензию нагревали в течение 6 ч при 523 К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Полученную смесь выливали в воду. выпадающий осадок (жесткий полимерный наноматериал) разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение 1 ч для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [4].

Волокна нанокомпозитов ПА-6/УНТ получали экструзией нагретого до 523 К в атмосфере

азота материала через отверстие диаметром 0,4 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение проводили с использованием образцов волокон диаметром ~ 1 и длиной ~ 40 мм на приборе UTM (модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [4].

Обсуждение результатов

Фрактальную размерность D_f агрегатов (кольцеобразных формирований) УНТ определяли двумя способами.

Первый предполагал, что агрегаты образуются по механизму необратимой агрегации. Тогда D_f можно найти с помощью следующего уравнения [5]:

$$R_{\text{УНТ}} = 3,4\varphi_{\text{н}}^{-1/(d-D_f)}, \quad (1)$$

где $R_{\text{УНТ}}$ и $\varphi_{\text{н}}$ — радиус и объемное содержание кольцеобразных формирований УНТ; d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

$R_{\text{УНТ}}$ находили из уравнения [6]

$$b_{\alpha} = 56(R_{\text{УНТ}}^2 - 0,022), \quad (2)$$

где b_{α} — безразмерный параметр, который характеризует уровень межфазной адгезии в нанокомпозите и определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$E_{\text{н}}/E_{\text{м}} = 1 + 11(c\varphi_{\text{н}}b_{\alpha})^{1,7}, \quad (3)$$

где $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{м}}$ — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера (отношение $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита); c — константа, равная 2,82 для УНТ [7].

При таком методе расчета величину $R_{\text{УНТ}}$ получаем в микрометрах.

Объемное содержание нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ определяли по формуле [7]

$$\varphi_{\text{н}} = W_{\text{н}}/\rho_{\text{н}}, \quad (4)$$

где $W_{\text{н}}$ — массовое содержание нанонаполните-

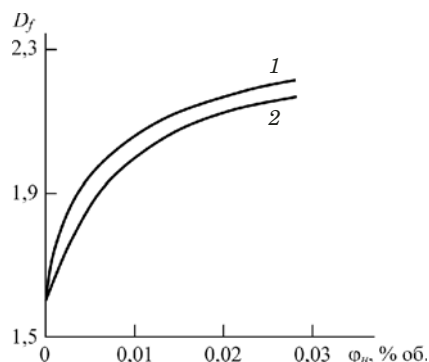


Рис. 1. Зависимости полученной по уравнениям (1) (1) и (6) (2) фрактальной размерности D_f кольцеобразных формирований УНТ от их объемного содержания ϕ_n для нанокомпозитов ПА-6/УНТ

Fig. 1. Dependence of the fractal dimension D_f of the ring-shaped formations of carbon nanotubes on their volume content ϕ_n for nanocomposites PA-6/CNT

ля; ρ_n — его плотность, определяемая для наночастиц как [7]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \quad (5)$$

где D_q — диаметр наночастицы (для исследуемых УНТ $D_q = 50$ нм [4]).

Полученные по уравнению (1) значения D_f менялись в пределах 1,78 – 2,17 для диапазона $\phi_n = 0,0063 - 0,0215$, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [1].

Второй способ определения D_f следует из постулата, что структура полимерной матрицы нанокомпозита формируется в результате взаимодействия структур матричного полимера и УНТ. Это можно записать следующим образом [8]:

$$D_f^M = \frac{d(2D_f - D_f^n)}{d + 2(D_f - D_f^n)}, \quad (6)$$

где D_f^M и D_f^n — фрактальные размерности макромолекулярного клубка полимерной матрицы и матричного полимера.

Размерности D_f^M (D_f^n) в случае линейных полимеров находили по формуле [9]

$$D_f^M (D_f^n) = \frac{d_f^M (d_f^n)}{1,5}, \quad (7)$$

где d_f^M и d_f^n — фрактальные размерности структуры полимерной матрицы нанокомпозита и матричного полимера.

Для определения значений d_f^M и d_f^n (обозначим их общим символом d_f) использовали уравнение [9]

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (8)$$

где ν — коэффициент Пуассона, определяемый

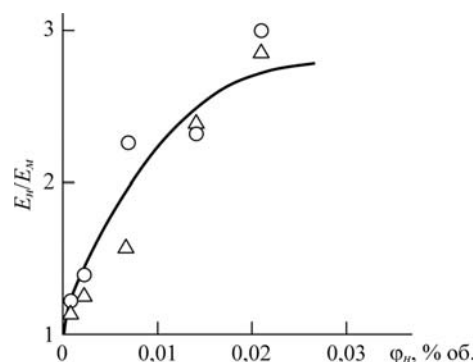


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная кривая) и расчетные зависимости степени усиления E_n/E_m , полученные при определении D_f по формулам (1) (○) и (6) (△), от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n

Fig. 2. Dependences of the reinforcement degree E_n/E_m on the nanofiller volume content ϕ_n calculated upon D_f determination by formulas (1) (○) and (6) (△); solid line — experimental data

по результатам механических испытаний с помощью соотношения [9]

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (9)$$

где σ_T и E — предел текучести и модуль упругости полимерного материала.

Значения D_f , полученные по уравнению (6), менялись в пределах 1,70 – 2,14.

На рис. 1 приведены зависимости рассчитанных обоими способами величин D_f от ϕ_n . Видно, что данные обоих методов расчета близки (среднее расхождение — менее 6 %).

Важность структурной характеристики УНТ в полимерной матрице заключается в том, что в конечном итоге структура нанонаполнителя определяет свойства нанокомпозитов [3]. Для количественной ее оценки использовали перколяционную модель усиления полимерных нанокомпозитов [10, 11], основное уравнение которой

$$E_n/E_m = 1 + 11(\phi_n)^a, \quad (10)$$

где a — критический перколяционный индекс, связанный с D_f следующим уравнением [12]:

$$a = 1,60 - 0,27D_f^2. \quad (11)$$

На рис. 2 приведены экспериментальная и расчетные зависимости E_n/E_m от ϕ_n для нанокомпозитов ПА-6/УНТ (размерности D_f рассчитывали обоими способами).

Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой (среднее расхождение — ~11 %).

Уравнения (10) и (11) (в отличие от традиционных подходов [13, 14]) предполагают, что сте-

пень усиления нанокомпозитов полимер/УНТ при фиксированном содержании нанонаполнителя определяется только его структурой, а не исходными характеристиками (модулем упругости, степенью анизотропии и др.). Так, при $\varphi_n = 0,02$ изменение D_f от 1,5 до 2,5 приводит к вариации индекса a от 0,99 до $-0,088$ и, соответственно, росту E_n/E_m с 1,3 до 16,5, т.е. более чем в 13 раз.

Заключение

Таким образом, представлены два способа определения фрактальной размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) УНТ в полимерной матрице нанокомпозита, которые дали близкие результаты. Структура агрегатов, характеризующая их фрактальной размерностью, полностью определяет свойства исследуемых нанокомпозитов ПА-6/УНТ при фиксированном содержании нанонаполнителя. С практической точки зрения важно уметь целенаправленно менять структуру агрегатов, что позволит получать необходимые свойства нанокомпозитов при небольшом и фиксированном содержании нанонаполнителя.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? / *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 24. P. 8501 – 8517.
2. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. — Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. — 316 p.
3. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., et al. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials / *Soft Mater.* 2008. Vol. 4. N 10. P. 2071 – 2079.
4. Gao J., Itkis M. E., Wu A., et al. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber / *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. N 11. P. 3847 – 3854.
5. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Dependence of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on the nanofiller dimension / *Dokl. RAN. Ser. Fiz.* 2015. Vol. 60. N 5. P. 203 – 206.
6. Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., et al. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media / *Int. J. Nanomechanics Sci. Techn.* 2012. Vol. 3. N 2. P. 99 – 124.
7. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. — New York: Nova Science Publishers, 2008. — 319 p.
8. Hentschel H. G. E., Deutch J. M. Flory — type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregation / *Phys. Rev. A*. 1984. Vol. 29. N 3. P. 1609 – 1611.
9. Kozlov G. V., Yanovsky Yu. G. Fractal Mechanics of Polymers. — Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2015. — 370 p.
10. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Description of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotube nanocomposites in the framework of percolation models / *Physics of the Solid State*. 2015. Vol. 57. N 5. P. 974 – 977.
11. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Simulation of carbon nanotubes as macromolecular coils in nanocomposites with glassy polymer matrix / *Glass Physics and Chemistry*. 2016. Vol. 42. N 2. P. 177 – 181.
12. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Fractal model of the nanofiller structure affecting the degree of reinforcement of polyurethane-carbon nanotube nanocomposites / *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2018. Vol. 59. N 3. P. 508 – 510.
13. Moniruzzaman M., Winey K. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. N 16. P. 5194 – 5205.
14. Supova M., Martynkova G., Barabaszova K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review / *Sci. Adv. Mater.* 2011. Vol. 3. N 1. P. 1 – 25.