

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОДИФИКАЦИЮ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Л.Б. Атлуханова¹, Г.В. Козлов²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный медицинский университет»,
367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, пл. Ленина, 1
E-mail: bremovna77@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: i_dolbin@mail.ru

THE INFLUENCE OF SURFACE OF CARBON NANOTUBES ON MODIFICATION OF POLYMER MATRIX

L.B. Atlukhanova¹, G.V. Kozlov²

¹Federal State Budget-funded Educational Institution of Higher Education “Dagestan State Medical University”,
1 Lenina sq., Makhachkala, the Republic of Daghestan, 367000 Russian Federation
E-mail: bremovna77@mail.ru

²Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
173 Chernyshevskogo st., Nal'chik, the Kabardino-Balkarian Republic, 360004 Russian Federation
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Показано влияние относительного содержания межфазных областей на уровень межфазной адгезии на примере нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки. Степень дальнего действия поверхности углеродных нанотрубок в модификации полимерной матрицы определяется указанным уровнем. В свою очередь, структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице играет решающую роль в этих процессах.

The influence of relative content of interfacial regions on the level of interfacial adhesion on the example of nanocomposites polyurethane/carbon nanotubes was shown. The long-distance action degree of carbon nanotubes surface in modification of polymer matrix is defined by the indicated level. In its turn, the structure of carbon nanotubes in polymer matrix plays the decisive role in these processes.

В настоящее время хорошо известна аномально высокая степень усиления полимерных нанокомпозитов при ультрамалых содержаниях углеродных нанотрубок [1, 2]. Обычно этот эффект объясняют модификацией полимерной матрицы поверхностью наноаппендера на расстоянии, значительно превышающие размер самого наноаппендера. Целью настоящего сообщения является аналитическое описание этого эффекта, учитывающее структуру углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита.

В качестве матричного полимера использован сшитый полиуретан – мочевиный эластомер (ПУ). Форполимер получен взаимодействием макродиизоцианата Адипрен L-100 на основе олиготетраметиленаоксида ($M_n=1400$) и 2,4-толуиленидиизоцианата с эквимольным по отношению к группам NCO количеством ϵ -капролактама. После охлаждения к олигомеру добавляли отвердитель 1-этил-2,6-диаминобензол в соотношении $NH_2:NCO=0,95-1,0$ [2].

В качестве наноаппендера использованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные дуговым методом на катализаторе Ni/Y. После очистки нанотрубки находятся в сильно агломерированном состоянии в виде жгутов диаметром ~ 75 нм и длиной ~ 1 мкм [2].

Для получения нанокомпозитов ПУ/УНТ углеродные нанотрубки диспергировали в дихлорэтано под действием ультразвука. Полученную суспензию добавляли при перемешивании к форполимеру и смесь вакуумировали для удаления растворителя. Отверждение ПУ проводили при температуре 413 К в течение 6 часов [2].

Механические испытания образцов в форме «гантелей» выполнены на приборе Zwick TC-FR010TH Material Testing Machine при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [2].

Общее перколяционное уравнение для определения модуля упругости нанокомпозитов имеет вид [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (1)$$

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 и φ_{mf} – относительные объемные доли нанонаполнителя и межфазных областей, соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [3]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{УНТ}}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_{УНТ}$ – плотность углеродных нанотрубок, которая в случае наночастиц оценивается следующим образом [3]:

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

где $D_{УНТ}$ – диаметр углеродной нанотрубки, который дается в нм.

Оценки согласно уравнениям (2) и (1) показали вариацию $\varphi_n = (0,063-2,27) \times 10^{-4}$ и $\varphi_{mf} = 0,092-0,270$, т.е. величина φ_{mf} превышает φ_n на 3-4 порядка, что позволяет записать соотношение (1) в упрощенном виде:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_{mf})^{1,7}. \quad (4)$$

Еще одним методом теоретического описания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является уравнение [3]:

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

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель.

Параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha > 1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [3]. Оценки согласно уравнению (5) дали значения b_α в интервале 17950-476 при вариации W_n в пределах 0,0005-0,018 масс. %, что является очень высокими величинами b_α [3]. Для сравнения отметим, что для дисперсно-наполненных нанокомпозитов при $W_n \geq 1,0$ масс. % максимальное значение $b_\alpha \approx 15$ [3].

Очевидно, что параметр b_α характеризует интенсивность межфазных взаимодействий на межфазной границе полимерная матрица-поверхность углеродных нанотрубок. Еще одной характеристикой указанных взаимодействий может служить отношение φ_{mf}/φ_n . На рис. 1 приведено сравнение параметров b_α и φ_{mf}/φ_n в двойных логарифмических координатах, которое показало их примерное равенство. Это равенство подтверждает, что параметр b_α является характеристикой межфазных взаимодействий.

Рассмотрим взаимосвязь параметров b_α или φ_{mf}/φ_n со структурой углеродных нанотрубок. Как известно [4, 5], УНТ формируют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные структуры радиуса $R_{УНТ}$, который можно определить с помощью уравнения [5]:

$$\varphi_n = \frac{\pi L_{УНТ} r_{УНТ}^2}{(2R_{УНТ})^3}, \quad (6)$$

где $L_{УНТ}$ и $r_{УНТ}$ – длина и радиус углеродных нанотрубок, соответственно.

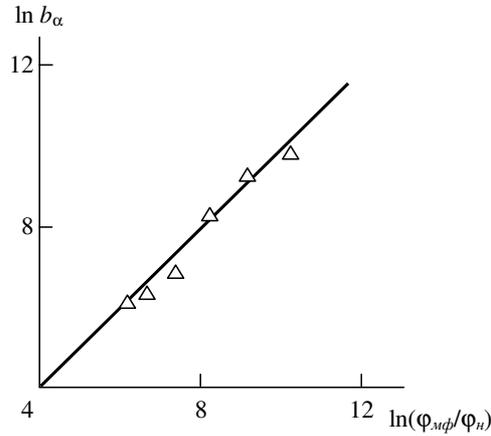


Рис. 1 - Соотношение параметров b_α и φ_{mf}/φ_n в двойных логарифмических координатах для нанокомпозитов ПУ/УНТ

На рис. 2 приведена зависимость $(\varphi_{mf}/\varphi_n)^{1/3}$ от $R_{УНТ}$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается очень сильная зависимость φ_{mf}/φ_n (или b_α) от $R_{УНТ}$, которая аналитически выражается следующим образом:

$$\varphi_{mf} / \varphi_n = 141R_{УНТ}^3, \quad (7)$$

где $R_{УНТ}$ дается в мкм.

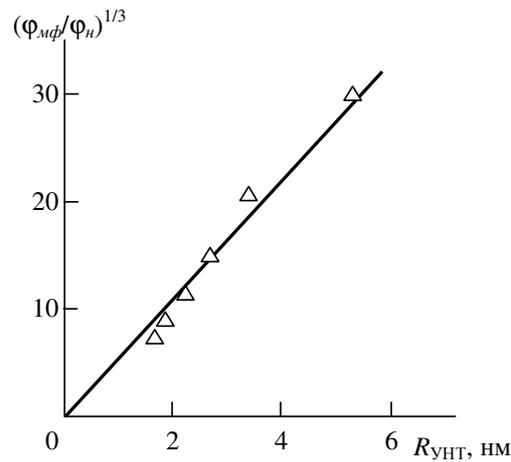


Рис. 2 - Зависимость отношения φ_{mf}/φ_n от радиуса кольцеобразных структур УНТ $R_{УНТ}$ для нанокомпозитов ПУ/УНТ

Оценим величину E_n/E_m при достаточно больших содержаниях УНТ, например $W_n=10$ масс. %. При плотности $\rho_{УНТ}=873$ кг/м³ согласно уравнению (3) получим $\varphi_n=0,115$ согласно уравнению (2), а расчет $R_{УНТ}$ согласно уравнению (6) дает величину 0,204 мкм. Затем согласно уравнению (7) получим $\varphi_{mf}/\varphi_n=1,20$ и, используя соотношение (1), получим $E_n/E_m=2,06$. Примерно такую же степень усиления ($E_n/E_m=2,19$) можно получить при $W_n=0,002$ масс. %, т.е. при содержании УНТ в 5000 раз меньше [2].

И в заключение рассмотрим очень показательную эволюцию соотношения (1) по мере изменения размера и содержания наполнителя. Так, в случае микрокомпозитов (композитов с наполнителем микронных размеров) соотношение (1) имеет вид [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1,7}, \quad (8)$$

при достаточно больших W_n порядка 10-50 масс. %.

Для нанокомпозитов с промежуточным содержанием нанонаполнителя ($W_n=1-10$ масс. %) применяется соотношение (1), а для нанокомпозитов с малыми $W_n < 0,1$ масс. % справедливо уравнение (4). Следовательно, уменьшение и размеров, и содержания наполнителя для полимерных композитов определяют рост влияния межфазных областей и межфазных взаимодействий вообще в усилении этих материалов.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что степень дальнего действия поверхности углеродных нанотрубок в случае модификации структуры полимерной матрицы определяется уровнем эффективной межфазной адгезии. В свою очередь, последний параметр обнаружил очень сильную зависимость от структуры углеродных нанотрубок в матрице полимерного нанокомпозита.

Список использованных источников:

1. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И. и др. //Высокомолек. соед. А, **53**, 5 (2011).
2. Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А. и др. //Высокомолек. соед. А, **54**, 4 (2012).
3. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. //Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009.
4. Schaefer D.W., Justice R.S. //Macromolecules, **40**, 24 (2007).
5. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М. и др. //Механика композиционных материалов и конструкций, **18**, 1 (2012).
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. //Синергетика композитных материалов. Липецк, НПО ОРИУС, 1994.