

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

А.К. Микитаев, Г.В. Козлов*

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

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

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Предложена принципиально новая перколяционная модель для описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя для нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Указанная модель учитывает изменение армирующей компоненты нанокomпозитов от межфазных областей к каркасу углеродных нанотрубок у порога перколяции последних. С математической точки зрения для описания зависимости модуля упругости от содержания углеродных нанотрубок используется общее перколяционное соотношение с изменением критического индекса у порога перколяции.

1. Введение

В настоящее время известно достаточно много работ (например, [1-3]), которые показали экстремальную зависимость модуля упругости нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки от содержания нанонаполнителя при очень малых (<0.01 масс. %) концентрациях последнего. Этот эффект обычно объясняется агрегацией углеродных нанотрубок и достижением ими порога перколяции [2, 3]. Однако эти объяснения носят чисто качественный характер и не учитывают специфические особенности агрегации углеродных нанотрубок.

Авторы [4] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и четвертого подмножеств связаны с фрактальной размерностью этих кластеров d_f следующими уравнениями:

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \quad (1)$$

$$\nu = \frac{2}{d_f}, \quad (2)$$

$$t = \frac{4}{d_f}. \quad (3)$$

Напомним, что и структура полимерной матрицы [5], и каркас углеродных нанотрубок выше порога перколяции [6] являются перколяционными системами. Из уравнений (1)-(3) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с ее фрактальной размерностью.

Авторы [7] конкретизировали указанные выше подмножества для структуры полимерных композитов следующим образом: первым подмножеством ($n = 1$) в

полимерной матрице является каркас перколяционного кластера или кластерная сетка физических зацеплений матрицы; вторым ($n = 2$) – рыхлоупакованная матрица, в которую погружена кластерная сетка; четвертым ($n = 4$) – каркас частиц наполнителя, что специфично для полимерных композитов (нанокомпозитов).

Целью настоящей работы является применение рассмотренной выше перколяционной модели для количественного описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя в случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки.

2. Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиуретан – мочевиный эластомер (ПУ). Форполимер получен взаимодействием макродиизоцианата Адипрен L-100 на основе олиготетраметиленаоксида ($M_n=1400$) и 2,4-толуилендиизоцианата с эквимольным по отношению к группам NCO количеством ϵ -капролактама. После охлаждения к олигомеру добавляли отвердитель 1-этил-2,6-диаминобензол в соотношении $\text{NH}_2:\text{NCO}=0.95:1$ [3].

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные дуговым методом на катализаторе Ni/Y. После очистки нанотрубки находятся в сильно агломерированном состоянии в виде жгутов диаметром ~ 50 нм и длиной ~ 1 мкм [3].

Для получения нанокомпозитов ПУ/УНТ углеродные нанотрубки диспергировали в дихлорэтаноле 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 ч. [3].

Механические испытания образцов в форме «гантелей» выполнены на приборе Zwick TC-FR010TH Material Testing Machine при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [3].

3. Результаты и обсуждение

В работе [8] получено следующее перколяционное соотношение, позволяющее расчет модуля упругости нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^a, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный ~ 2.9 для УНТ [8], φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, b_α – безразмерный коэффициент, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокомпозите, который в дальнейшем будет принят равным единице (совершенная адгезия по Кернеру) для большей простоты и наглядности выполняемых оценок, a – показатель.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [8]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{\text{УНТ}}}, \quad (5)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_{\text{УНТ}}$ – плотность углеродных нанотрубок, которая в случае наночастиц определяется следующим образом [8]:

$$\rho_{\text{УНТ}} = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (6)$$

где диаметр углеродных нанотрубок $D_{\text{УНТ}}$ дается в нм.

работе [6], где $\varphi_c = 2 \times 10^{-5}$. Следовательно, при $\varphi_n \leq 8.4 \times 10^{-5}$ в уравнении (4) следует использовать перколяционный индекс $a = \beta = 0.357$ и при $\varphi_n > 8.4 \times 10^{-5}$ – перколяционный индекс $a = t = 1.429$.

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания УНТ φ_n для нанокompозитов ПУ/УНТ [3] и аналогичной зависимости, рассчитанной согласно уравнению (4) с указанными значениями перколяционных индексов.

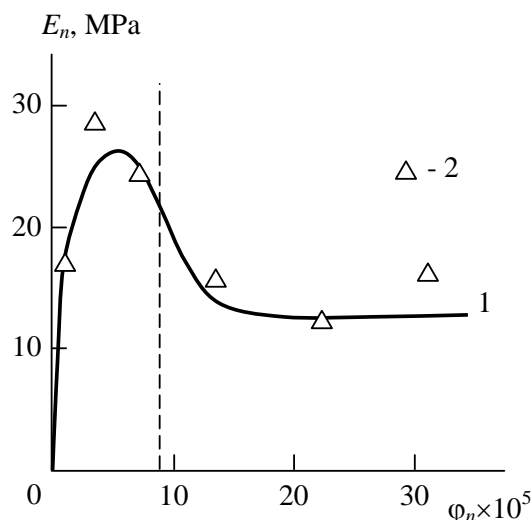


Рис. 1. Зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПУ/УНТ. 1 – расчет согласно уравнению (4); 2 – экспериментальные данные. Вертикальная штриховая линия показывает величину порога перколяции УНТ φ_c .

Как можно видеть, получено хорошее как качественное, так и количественное (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 13.9 %) соответствие обеих зависимостей $E_n(\varphi_n)$. Указанное расхождение может быть обусловлено произвольным условием $b_\alpha = \text{const} = 1.0$, поскольку известно, что увеличение φ_n в нанокompозитах снижает коэффициент теплового расширения и, следовательно, повышает величину параметра b_α [8]. Вертикальная штриховая линия на рис. 1 показывает величину порога перколяции φ_c , которая достаточно хорошо соответствует максимуму зависимости $E_n(\varphi_n)$.

4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена перколяционная модель, учитывающая изменение типа армирующей компоненты структуры нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции углеродных нанотрубок. Эта модель позволяет описание зависимости модуля упругости указанных нанокompозитов от содержания нанонаполнителя в рамках общего уравнения с заменой только перколяционных индексов и дает хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментом.

Литература

- [1] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
 [2] Б.А. Комаров, Э.А. Джавадян, В.И. Иржак, А.Г. Рябенко, В.А. Лесничая, Г.И. Зверева, А.В. Крестинин // *Высокомолекулярные соединения А* **53** (2011) 897.

- [3] Я.И. Эстрин, Э.Р. Бадамшина, А.А. Грищук, Г.С. Кулагина, В.А. Лесничая, Ю.А. Ольхов, А.Г. Рябенко, С.Н. Сульянов // *Высокомолекулярные соединения А* **54** (2012) 568.
- [4] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Синергетика композитных материалов* (НПО ОРИУС, Липецк, 1994).
- [5] Г.В. Козлов, М.А. Газаев, В.У. Новиков, А.К. Микитаев // *Письма в ЖТФ* **22** (1996) 31.
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, G.E. Zaikov, *Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011).
- [8] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).
- [9] А.Л. Свистков, Л.А. Комар, G. Heinrich, B. Lauke // *Высокомолекулярные соединения А* **50** (2008) 903.
- [10] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay* (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [11] В.П. Будтов, *Физическая химия растворов полимеров* (Химия, СПб., 1992).
- [12] V. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [13] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, З.М. Жирикова, В.З. Алоев, Ю.Н. Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций* **18** (2012) 131.
- [14] В.Н. Шогенов, Г.В. Козлов, *Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров* (Полиграфсервис и Т, Нальчик, 2002).
- [15] D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer* **49** (2008) 3187.

THE PERCOLATION MODEL OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES REINFORCEMENT

A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov*

FSBEI HPE “Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University”

Chernyshevsky st. 173, Nalchik, KBR, 360004, Russia

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Abstract. The principally new percolation model for description of the extreme dependence of elasticity modulus on nanofiller contents for nanocomposites polymer/carbon nanotubes was proposed. The indicated model takes into account nanocomposites reinforcing component change from interfacial regions up to carbon nanotubes network at the last percolation threshold. From the mathematical point of view for the dependence of elasticity modulus on carbon nanotubes contents description the general percolation relationship is used with critical index change at percolation threshold.

References

- [1] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
- [2] В.А. Комаров, Е.А. Dzhavadyan, V.I. Irzhak, A.G. Ryabenko, V.A. Lesnitsaya,

- G.I. Zvereva, A.V. Krestinin // *Polymer Science, Series A* **53** (2011) 897 (in Russian).
- [3] Ya.I. Estrin, E.R. Badamshina, A.A. Grishchuk, G.S. Kulagina, V.A. Lesnitsaya, Yu.A. Ol'khov, A.G. Ryabenko, S.N. Sul'yanov // *Polymer Science, Series A* **54** (2012) 568 (in Russian).
- [4] A.N. Bobryshev, V.N. Kozomazov, L.O. Babin, V.I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials* (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994).
- [5] G.V. Kozlov, M.A. Gazaev, V.U. Novikov, A.K. Mikitaev // *Technical Physics Letters* **22** (1996) 31 (in Russian).
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, G.E. Zaikov, *Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011).
- [8] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [9] A.L. Svistkov, L.A. Komar, G. Heinrich, B. Lauke // *Polymer Science, Series A* **50** (2008) 903 (in Russian).
- [10] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay* (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [11] V.P. Budtov, *Physical Chemistry of Polymers Solutions* (Chemistry, Sankt-Petersburg, 1992).
- [12] B. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [13] Yu.G. Yanovsky, G.V. Kozlov, Z.M. Zhirikova, V.Z. Alov, Yu.N. Karnet // *Nanomechanics Science and Technology* **3** (2012) 99.
- [14] V.N. Shogenov, G.V. Kozlov, *Fractal Clusters in Physics-Chemistry of Polymers*. (Polygraphservice and Co., Nal'chik, 2002).
- [15] D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer* **49** (2008) 3187.