

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 546.26-162

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице

Г. В. Козлов¹, Гас. М. Магомедов², Гус. М. Магомедов², И. В. Долбин^{1✉}

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик 360004, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация

²Дагестанский государственный педагогический университет,
ул. Яраского, 57, Махачкала 367003, Республика Дагестан, Российская Федерация

Аннотация

Выполнен аналитический структурный анализ межфазных эффектов и различия армирующей способности углеродных нанотрубок для нанокомпозитов полидициклопентадиен/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. Показано, что в общем случае армирующим (усиливающим) элементом структуры полимерных нанокомпозитов является совокупность нанонаполнителя и межфазных областей. Углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозита образуют кольцеобразные формирования, чей радиус сильно зависит от объемного содержания нанонаполнителя. Поэтому структурный армирующий элемент нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки можно рассматривать как кольцеобразные формирования углеродных нанотрубок, покрытых межфазным слоем, чья структура и свойства отличаются от характеристик объемной полимерной матрицы. В силу такого определения эффективный радиус кольцеобразных формирований увеличивается на величину толщины межфазного слоя. В свою очередь, уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель однозначно определяется радиусом указанных формирований углеродных нанотрубок. Для рассматриваемых нанокомпозитов более высокая степень усиления для эластомерной матрицы по сравнению со стеклообразной определяется большей толщиной межфазного слоя. Показано, что кольцеобразные формирования нанотрубок успешно моделируются как структурный аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимеров, что позволяет оценить эффективный (реальный) уровень анизотропии этого нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. Указанный уровень, характеризуемый аспектным отношением нанотрубки, однозначно определяет степень усиления нанокомпозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, структура, межфазный слой, кольцеобразные формирования, степень усиления

Для цитирования: Козлов Г. В., Магомедов Гас. М., Магомедов Гус. М., Долбин И. В. Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021; 23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

For citation: Kozlov G. V., Magomedov Gas. M., Magomedov Gus. M., Dolbin I. V. The structure of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

✉ Долбин Игорь Викторович, e-mail: i_dolbin@mail.ru

© Козлов Г. В., Магомедов Гас. М., Магомедов Гус. М., Долбин И. В., 2021



1. Введение

Авторы [1] показали, что углеродные нанотрубки (УНТ) как в растворе, так и полимерной матрице нанокompозита формируют кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки разветвленных полимеров [1, 2]. В работе [2] было аналитически исследовано формирование указанных структур, дан ряд методов расчета их радиуса и показана зависимость свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) от структуры УНТ. В связи с этой проблемой представляет интерес один хорошо известный эффект – степень усиления одного и того же нанокompозита независимо от типа наполнителя всегда существенно выше для нанокompозита с эластомерной матрицей по сравнению со стеклообразной [3–5]. Такой же эффект наблюдался и для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки [6–9]. Очевидно, что радиус кольцеобразных формирований УНТ не может резко измениться при указанном переходе, поскольку эластомерная матрица (особенно сшитая) обладает достаточно высокими вязкостью и прочностью, чтобы не допустить сколько-нибудь существенного изменения структуры кольцеобразных формирований УНТ, т. е. их радиуса. Поэтому целью настоящей работы является исследование описанного выше эффекта и разработка структурной модели для его количественного описания.

2. Экспериментальная часть

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15–20 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 0.5–20 мкм. Эти МУНТ были функционализированы нонборнеом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель. В качестве полимерной матрицы использован полидидециклопентадиен (ПДЦПД) [10].

Для получения нанокompозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(три-циклофентил) фосфином рутения) до получения однородного раствора и сшивалась в течение 2 ч при 343 К и 1.5 ч при 443 К [10].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испы-

тательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [10].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Гц в интервале температур 303–583 К при скорости нагрева 3 К/мин. Образцы имели размеры 35×5×1 мм [10].

3. Результаты и обсуждение

Авторы [2] использовали несколько методов расчета радиуса кольцеобразных формирований УНТ R_{CNT} . Один из них, предложенный в работе [11], учитывает только геометрические параметры углеродных нанотрубок и их объемное содержание φ_n :

$$(2R'_{\text{CNT}})^3 = \frac{\pi L_{\text{CNT}} r_{\text{CNT}}^2}{\varphi_n}, \quad (1)$$

где L_{CNT} и r_{CNT} – длина и радиус углеродной нанотрубки соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [12]:

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

где W_n и ρ_{CNT} – массовое содержание и плотность углеродных нанотрубок, соответственно. Для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ величина W_n варьировалась в пределах 0.05–0.40 масс. %.

Для углеродных нанотрубок величину $\rho_{\text{УНТ}}$ можно оценить следующим образом [12]:

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

где D_{CNT} и d_{CNT} – наружный и внутренний диаметр нанотрубки соответственно.

Другой метод расчета R_{CNT} (R''_{CNT}) учитывает реальные условия формирования структуры УНТ в полимерной матрице нанокompозита (например, обработку ультразвуком [13], функционализацию [14,15] и т. п.) и использует следующую эмпирическую формулу [2]:

$$b_\alpha = 57 \left[(R''_{\text{CNT}})^2 - 0.022 \right], \quad (4)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии для полимерного нанокompозита, а R''_{CNT} дается в мкм.

Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [12]:

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

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и исходного матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный ~ 2.8 для углеродных нанотрубок [12].

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей R'_{CNT} и R''_{CNT} от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей. Как можно видеть, если для первой из указанных серий нанокомпозитов значения R'_{CNT} и R''_{CNT} близки по абсолютной величине (их среднее расхождение составляет менее 9 %), то в случае эластомерной матрицы величина R''_{CNT} вдвое превышает R'_{CNT} . Как отмечалось выше, «разбухание» кольцеобразных формирований УНТ вдвое в матрице сшитого эластомера маловероятно, поэтому следует рассмотреть физические основы наблюдаемого эффекта.

В настоящее время хорошо установлены два факта. Во-первых, экспериментально [10] и теоретически [16] показано, что модуль упругости межфазных областей в полимерных нанокомпозитах существенно превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы и по абсолютной величине близок к модулю упругости агрегатов нанонаполнителя. Во-вторых, при малых содержаниях нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки формируются очень протяженные межфазные области, чья толщина l_{if} может на порядок и более превышать радиус собственно нанотрубки [10]. Так, для рассматриваемых нанокомпозитов с эластомерной матрицей при среднем радиусе МУНТ $r_{CNT} = 8.75$ нм величина l_{if} варьируется в пределах 125–226 нм [10], т. е. превышает r_{CNT} в 14.3–25.8 раз. Из приведенных выше наблюдений следует, что армирующим элементом нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки являются кольцеобразные формирования УНТ с окружающим их межфазным слоем. Тогда эффективный радиус такого армирующего элемента R'''_{CNT} можно записать следующим образом:

$$R'''_{CNT} = R'_{CNT} + l_{if}. \quad (5)$$

Значения l_{if} для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей приведены в работе [10], а для этих же нанокомпозитов со стек-

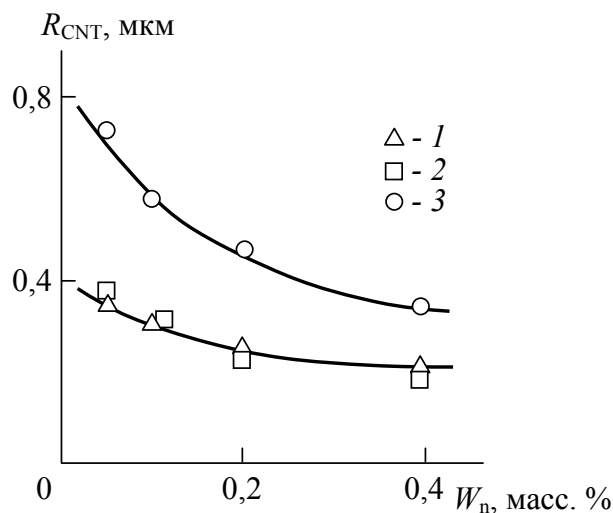


Рис. 1. Зависимости радиуса кольцеобразных формирований МУНТ R_{CNT} от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной (1, 2) и эластомерной (3) матрицей. Расчет R_{CNT} выполнен согласно уравнениям (4) (1, 3) и (1) (2).

лообразной матрицей величины l_{if} определены следующим образом. Сначала оценивалась относительная доля межфазных областей φ_{if} с помощью соотношения [12]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7}. \quad (6)$$

Затем можно рассчитать величину l_{if} используя следующее уравнение [16]:

$$\varphi_{if} = \left(\frac{l_{if}^2 + 2r_{CNT}l_{if}}{r_{CNT}^2} \right) \varphi_n. \quad (7)$$

На рис. 2 приведено сравнение величин радиуса кольцеобразных формирований R'_{CNT} и R'''_{CNT} , рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно, для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как можно видеть, наблюдается хорошее соответствие величин R_{CNT} , рассчитанных обоими указанными методами. Это соответствие подтверждает сделанное выше предположение о природе армирующего элемента в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки. Следует отметить, что в случае нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей использование радиуса кольцеобразных формирований R'''_{CNT} вместо R'_{CNT} (рис. 1) дает даже несколько лучшее соответствие этого параметра – среднее расхождение R'_{CNT} и R'''_{CNT} составляет менее 7 %.

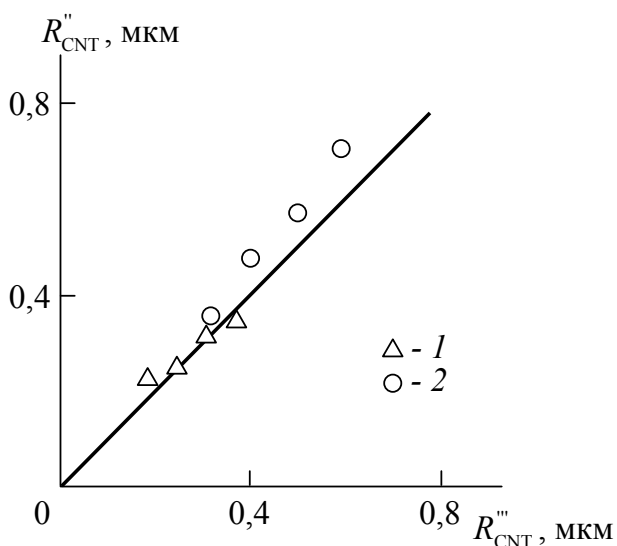


Рис. 2. Сравнение радиуса кольцеобразных формирований МУНТ R''_{CNT} и R'''_{CNT} , рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно, для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ. Прямая линия дает отношение 1:1

Как известно [17], углеродные нанотрубки считаются наиболее перспективным нанонаполнителем для полимерных нанокомпозитов в силу двух факторов: высокого продольного модуля упругости этого нанонаполнителя, который может достигать 1000–2000 ГПа, и высокой номинальной степени анизотропии. Однако на практике эти ожидания, как правило, не оправдываются. Причина этого хорошо известна: в общем случае нанокомпозиты усиливаются не наночастицами, а их агрегатами, в роли которых в случае углеродных нанотрубок выступают их кольцеобразные формирования [1, 2]. Определить реальный уровень анизотропии УНТ в таких агрегатах можно моделированием кольцеобразных формирований УНТ как макромолекулярных клубков разветвленных полимеров [1, 18]. В этом случае персистентная длина L_p кольцеобразного формирования определяется с помощью следующего уравнения [19]:

$$(R'''_{CNT})^2 = \frac{L_{CNT} L_p}{6}, \tag{8}$$

а реальное аспектное отношение α рассчитывается как отношение [20]:

$$\alpha = \frac{L_p}{D_{CNT}}. \tag{9}$$

Как известно [12], уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_α , во многом

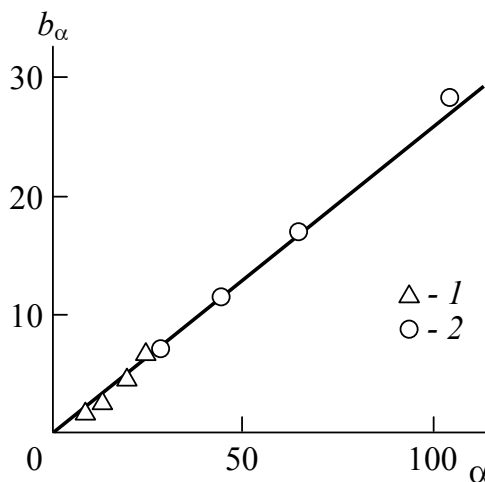


Рис. 3. Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от реального аспектного отношения МУНТ α для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ

определяет свойства нанокомпозитов. На рис. 3 приведена зависимость параметра b_α от реальной степени анизотропии углеродных нанотрубок, характеризуемой аспектным отношением α . Как можно видеть, получена линейная корреляция между этими параметрами, которую можно описать аналитически следующим эмпирическим уравнением:

$$b_\alpha = 0,257\alpha. \tag{10}$$

Подстановка формулы (10) в соотношение (5) позволяет получить следующее уравнение для определения степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(0,72\alpha\phi_n)^{1,7}. \tag{11}$$

На рис. 4 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (11) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 2 %, что соответствует экспериментальной погрешности определения этого параметра [10]). Отметим, что различие величин E_n/E_m при одинаковых значениях ϕ_n определяется только одним параме-

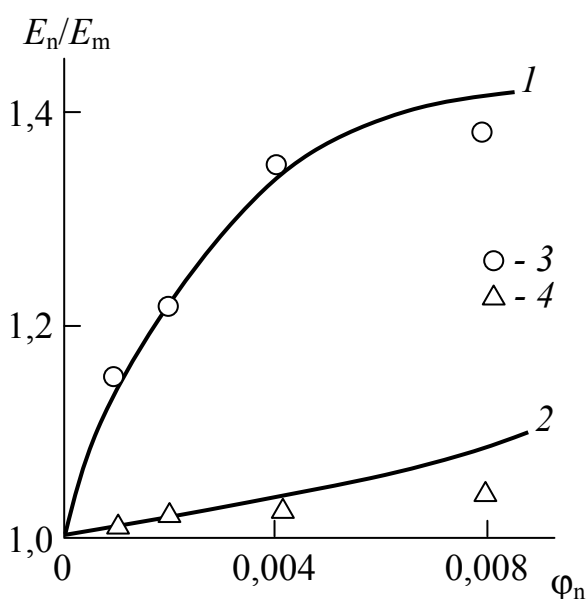


Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (11) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной (1, 3) и стеклообразной (2, 4) матрицей

тром – реальным аспектным отношением МУНТ α . В свою очередь, согласно уравнениям (5), (8) и (9), различие величин α для нанокompозитов с эластомерной и стеклообразной матрицей определяется только толщиной межфазного слоя l_{if} .

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки армирующим элементом является кольцеобразное формирование (агрегат) углеродных нанотрубок, окруженное межфазным слоем. В силу этого обстоятельства эффективный радиус указанного формирования увеличивается на толщину межфазного слоя. Моделирование кольцеобразного формирования нанотрубок как макромолекулярного клубка разветвленного полимера показало, что именно эффективный радиус этого структурного армирующего элемента нанокompозита определяет реальный уровень анизотропии углеродных нанотрубок. Этот уровень, характеризующий реальным аспектным отношением нанотрубки, при постоянном объемном содержании нанонаполнителя является единственным фактором, определяющим степень усиления нанокompозита.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007;40(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
- Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В. *Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки*. М.: Изд-во «Спутник +»; 2020. 292 с.
- Cho H., Lee H., Oh E., Lee S.-H., Park H. J., Yoon S.-B., Lee C.-H., Kwak G.-H., Lee W. J., Kim J., Kim J. E., Lee K.-H. Hierarchical structure of carbon nanotube fibers, and the change of structure during densification by wet stretching. *Carbon*. 2018;136: 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.071>
- Ata M. S., Poon R., Syed A. M., Milne J., Zhitomirsky I. New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*. 2018;130: 584–598. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.066>
- Li H., Branicio P. S. Ultra-low friction of graphene/ C_{60} /graphene coatings for realistic rough surfaces. *Carbon*. 2019;152: 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.020>
- Tan W., Stallard J. C., Smail F. R., Boies A. M., Fleck N. A. The mechanical and electrical properties of direct-spun carbon nanotube mat-epoxy composites. *Carbon*. 2019;150: 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.118>
- Smail F., Boies A., Windle A. Direct spinning of CNT fibres: Past, present and future scale up. *Carbon*. 2019;152: 218–232. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.024>
- Zhang S., Hao A., Nguen N., Oluwalowo A., Liu Zh., Dessureault Y., Park J. G., Liang R. Carbon nanotube/carbon composite fiber with improved strength and electrical conductivity via interface engineering. *Carbon*. 2019;144: 628–638. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.091>
- Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E. B. Carbon nanofiber reinforcement of soft materials. *Soft Matter*. 2008;4(10): 2071–2078. <https://doi.org/10.1039/b805314f>
- Jeong W., Kessler M. R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. *Chemistry of*

Materials. 2008;20(22): 7060–7068. <https://doi.org/10.1021/cm8020947>

11. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites. *Journal of Materials Science Letters*. 1989;8(2): 102–103. <https://doi.org/10.1007/BF00720265>

12. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2008. 319 p.

13. Li W., Zhao J., Xue Y., Ren X., Zhang X., Li Q. Merge multiple carbon nanotube fibers into a robust yarn. *Carbon*. 2019;145: 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.054>

14. Qiu L., Guo P., Yang X., Ouyang Y., Feng Y., Zhang X., Zhao J., Zhang X., Li Q. Electro curing of oriented bismaleimide between aligned carbon nanotubes for high mechanical and thermal performances. *Carbon*. 2019;145: 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.074>

15. Liang X., Gao Y., Duan J., Liu Z., Fang Sh., Baughman R.H., Jiang L., Cheng Q. Enhancing the strength, toughness, and electrical conductivity of twist-spun carbon nanotube yarns in π bridging. *Carbon*. 2019;150: 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.023>

16. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial regions. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(23): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>

17. Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*. 1998;73(26): 3842–3844. <https://doi.org/10.1063/1.122911>

18. Zhong-can O.-Y., Su Z.-B., Wang C.-L. Coil formation in multishell carbon nanotubes: competition between curvature elasticity and interlayer adhesion. *Physical Review Letters*. 1997;78(21): 4055–4058. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4055>

19. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. (eds.) *The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press; 2013. 316 p. <https://doi.org/10.1201/b16305>

20. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16): 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>

Информация об авторах

Козлов Георгий Владимирович, с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9503-9113>.

Магомедов Гасан Мусаевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики и методики преподавания, Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: gasan_mag@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1278-9278>.

Магомедов Гусейн Мусаевич, к. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры профессиональной педагогики, технологии и методики обучения, Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: mgusein@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5525-5970>.

Долбин Игорь Викторович, к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>.

Поступила в редакцию 09.02.2021; одобрена после рецензирования 05.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.