



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 546.26-162

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

Взаимосвязь эффективности и степени агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах

Г. В. Козлов, И. В. Долбин✉

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

Аннотация

Правило смесей было первой теоретической моделью, использованной для описания модуля упругости многофазных систем, включая полимерные нанокompозиты. Однако применение в таком подходе номинальных значений характеристик компонент таких систем приводит к завышенным величинам их модуля упругости. Поэтому в настоящее время для этой цели используются различные модифицированные варианты правила смесей, существенно затрудняющие его применение и не указывающие физические факторы, приводящие к завышенным теоретическим результатам.

В настоящей работе предложено модифицированное правило смесей, которое учитывает снижение эффективного (реального) модуля упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита по сравнению с номинальным только из-за агрегации нанонаполнителя. Как известно, этот процесс агрегации является основным отрицательным фактором, снижающим конечные свойства наноматериалов, тогда как другие факторы (например, уровень межфазной адгезии, ориентация нанонаполнителя и т. п.) зависят от степени агрегации. Физическим смыслом процесса агрегации является снижение относительной доли межфазных областей нанонаполнитель-полимерная матрица, т. е. эффективность нанонаполнителя как армирующего элемента нанокompозита определяется его способностью генерировать высокомодульные межфазные области.

Модифицированное таким образом правило смесей корректно описывает зависимость модуля упругости нанокompозита от содержания нанонаполнителя безотносительно к типу последнего (углеродные нанотрубки, графен и т. п.). В силу этого обстоятельства показатель эффективности нанонаполнителя может служить как комплексная характеристика качества нанокompозита.

Ключевые слова: правило смесей, нанокompозит, углеродные нанотрубки, графен, агрегация, модуль упругости, межфазные области

Для цитирования: Козлов Г. В., Долбин И. В. Взаимосвязь эффективности и степени агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 45–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

For citation: Kozlov G. V., Dolbin I. V. The interconnection of efficiency and the degree of aggregation of nanofiller in polymer nanocomposites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 45–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

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

© Козлов Г. В., Долбин И. В., 2022



1. Введение

Как известно [1], правило смесей было первым математическим аппаратом, который применялся для описания свойств полимерных композитов. Поскольку в своем наиболее простом первоначальном варианте это правило редко дает корректное описание свойств композитов, в частности, их модуля упругости, то было разработано большое количество модифицированных вариантов правила смесей, учитывающих ориентацию и анизотропию нанонаполнителя, его эффективность и т. п. [2]. Наиболее часто применяемая модификация правила смесей для анизотропных наполнителей имеет следующий вид [2]:

$$E_c = (\eta_0 E_{ef} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (1)$$

где E_c , E_{ef} и E_m – модуль упругости композита, эффективный модуль наполнителя и модуль упругости матричного полимера соответственно, η_0 – фактор ориентации волокон, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Отметим, что величина E_{ef} означает реальный модуль упругости наполнителя в полимерной матрице композита, который снижается по сравнению с номинальным значением этого параметра вследствие агрегации наполнителя и других факторов. Очевидно, что комплексный параметр $\eta_0 E_{ef}$ представляет собой реальный модуль упругости наполнителя в полимерной матрице. Поэтому целью настоящей работы является определение эффективности нанонаполнителя в процессе усиления полимерных нанокompозитов на примере двух типов этих наноматериалов – наполненных анизотропными 1D (углеродные нанотрубки) и 2D (оксид графена) нанонаполнителями.

2. Экспериментальная часть

В случае нанокompозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки в качестве нанонаполнителя использованы однослойные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН), поставленные фирмой Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими окончаниями для химической функционализации – они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Все остальные необходимые химические реагенты получены от фирмы Aldrich (США) и использованы в состоянии поставки [3].

Для получения нанокompозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) полимеризацией *in situ* применялась следующая процедура. Углеродные нанотрубки и капролактамы загружали в колбу, и смесь подвергалась обработке ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 ч для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну и к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту. Суспензия нагревалась в течение 6 ч при 523 К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Далее полученная смесь выливалась в воду, где высаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Осадок разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение часа для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [3].

Волокна нанокompозитов ПА-6/УНТ получены экструзией нагретого до 523 К в атмосфере азота материала через отверстие диаметром 0.40 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 40 мм выполнены на приборе Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10^{-3} c^{-1} [3].

Для нанокompозитов полимер/оксид графена в качестве матричного полимера использован полиэтилентерефталат (ПЭТ) производства фирмы Toray Saehan со средневесовой молекулярной массой $M_w = 1.92 \cdot 10^5$. Нанонаполнителем служил оксид графена (ОГ), приготовленный согласно модифицированному методу Хаммерса. Для функционализации ОГ была выполнена его реакция типа S_N2 с алкилбромидом, который легко реагирует с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности ОГ [4].

Нанокompозиты ПЭТ/ОГ получены смешиванием компонент (ПЭТ и ОГ) в 0-хлорфениле и последующей обработкой смеси ультразвуком в течение 1 часа. После этого пленки нанокompозитов ПЭТ/ОГ были получены методом полива этих растворов с разным содержанием нанонаполнителя на горизонтальную подложку. Затем растворитель медленно испарялся при комнатной температуре в течение суток и окончательно пленки сушились под вакуумом при температуре 343 К в течение суток. Содержание оксида графена в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 0.5–3.0 масс. % [4].

Механические свойства нанокompозитов ПЭТ/ОГ при одноосном растяжении измерены на универсальной испытательной машине модели Instron-5543 с использованием ячейки нагрузки 1 кН при температуре 293 К и скорости ползуна 3 мм/мин [4].

3. Результаты и обсуждение

В случае полимерных нанокompозитов правило смесей (уравнение (1)) можно переписать следующим образом:

$$E_n = (\eta_{ef} E_{nan} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (2)$$

где E_n – модуль упругости нанокompозита, E_{nan} – номинальный модуль нанонаполнителя, принятый для рассматриваемых наноматериалов равным 750 ГПа [3], η_{ef} – показатель эффективности нанонаполнителя в повышении модуля упругости нанокompозита.

Отметим, что наиболее существенным различием уравнений (1) и (2) является использование номинальной, а не эффективной величины модуля упругости нанонаполнителя E_{nan} в последнем уравнении. В свою очередь, это означает, что показатель эффективности η_{ef} учитывает все факторы, которые приводят к снижению номинальной величины модуля упругости нанонаполнителя (ориентацию, анизотропию, агрегацию и т. п.).

Как хорошо известно [5], агрегация нанонаполнителя является наиболее сильным фактором, влияющим на свойства нанокompозитов. В настоящей работе для характеристики этого процесса использован параметр агрегации χ , определяемый следующим образом [6]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}, \quad (3)$$

где φ_{if} – относительная доля межфазных областей, оцениваемая с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

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

где отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита.

Следует обратить внимание на физический смысл параметра χ , определяемого согласно уравнению (3). Как хорошо известно [8], межфазные области являются таким же армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель. Таким образом, параметр χ определяется

ростом реальной доли армирующего элемента структуры нанокompозитов ($\varphi_n + \varphi_{if}$) относительно номинальной φ_n . Другими словами, степень агрегации нанонаполнителя определяется его способностью генерировать межфазные области.

В свою очередь, величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [7]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, которая для углеродных нанотрубок оценивалась следующим образом [7]:

$$\rho_n = 188(d_{CNT})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (6)$$

где d_{CNT} – наружный диаметр углеродной нанотрубки, который задается в нанометрах.

Для оксида графена величина ρ_n принята равной 1600 кг/м³ [9]. На рис. 1 приведена зависимость показателя эффективности нанонаполнителя η_{ef} от обратной величины параметра агрегации χ , которая оказалась линейной и показывает рост эффективности нанонаполнителя по мере снижения степени его агрегации. Эта зависимость аналитически может быть выражена следующим уравнением:

$$\eta_{ef} = 2,8 \cdot 10^{-3} \chi^{-1}. \quad (7)$$

Отметим, что предложенная модель адекватна для нанонаполнителей, имеющих очень различающиеся формы агрегации. Для углеродных нанотрубок, которые изначально формируют жгуты (связки) из коллинеарно выстроенных отдельных нанотрубок, в полимерной матрице реализуется образование кольцеобразных формирований, структурно аналогичных макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных цепей [10]. Укажем, что образование таких формирований является общим эффектом для 1D-нанонаполнителей [11, 12]. Отдельные пластины оксида графена в полимерной матрице формируют «пачки» (тактоиды), состоящие из нескольких коллинеарно уложенных пластин, чье число варьируется в пределах 1–100 [13]. Тем не менее, описанные выше разные структурные формы агрегации нанонаполнителя корректно трактуются в рамках формализма предложенной модели (рис. 1 и уравнение (7)).

Для рассматриваемых нанокompозитов ПА-6/УНТ и ПЭТ/ОГ расчет согласно уравнениям (3) и (4) показал увеличение χ в интервале 0.0143–0.330 при $\varphi_n \leq 0.02$ (рис. 1), что согласно уравнению (7) приводит к вариации $\eta_{ef} = 0.195–0.009$. Та-

кая вариация η_{ef} предполагает для гипотетического нанокompозита с $E_{nan} = 1000$ ГПа, $E_m = 2.5$ ГПа и $\phi_n = 0.02$ изменение величины E_n согласно уравнению (2) от 2.68 до 6.40 ГПа или вариацию степени усиления E_n/E_m от 1.07 до 2.56, т. е., увеличение примерно в 2.4 раза, и эта оценка наглядно демонстрирует сильное влияние агрегации нанонаполнителя на свойства полимерных нанокompозитов.

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно правилу смесей (уравнения (2) и (7)) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ и ПЭТ/ОГ. Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет 6 %. Это соответствие получено только за счет использования реальной величины модуля упругости нанонаполнителя $\eta_{ef} E_{nan}$, а не его номинального значения E_{nan} . На этом же рисунке показана теоретическая кривая, рассчитанная согласно базовому варианту, т. е., уравнению (1), которое не учитывает агрегации нанонаполнителя при $\eta_0 = 0.38$ [14] для случайной ориентации анизотропных нанонаполнителей, дающая завышенные значения степени усиления и не отражающая реальной формы зависимости $E_n/E_m(\phi_n)$ для нанокompозитов ПЭТ/ОГ. Отметим, что расчет согласно базовому уравне-

нию хорошо согласуется с экспериментальными данными при малых $\phi_n (< 0.002)$, где агрегация незначительна. Полученное соответствие означает, что основным фактором влияния на свойства нанокompозитов является агрегация нанонаполнителя, характеризуемая параметром χ , а другие факторы (ориентация, анизотропия и т. п.) являются только производными основного процесса – агрегации. Например, авторы [15] показали, что образование кольцеобразных структур углеродных нанотрубок в полимерной матрице приводит к изменению их анизотропии, а именно, снижение радиуса указанных структур определяет уменьшение реального уровня анизотропии этого нанонаполнителя. И в заключение укажем, что изменение E_n/E_m с ϕ_n для рассматриваемых нанокompозитов (рис. 2) авторы [3, 4] также объяснили повышением степени агрегации нанонаполнителя по мере роста его содержания, не приведя в подтверждение этого предположения никаких количественных оценок.

4. Выводы

Таким образом, принципиальная новизна полученных результатов заключается в следующих постулатах. Эффективность нанонаполнителя в повышении свойств полимерных нано-

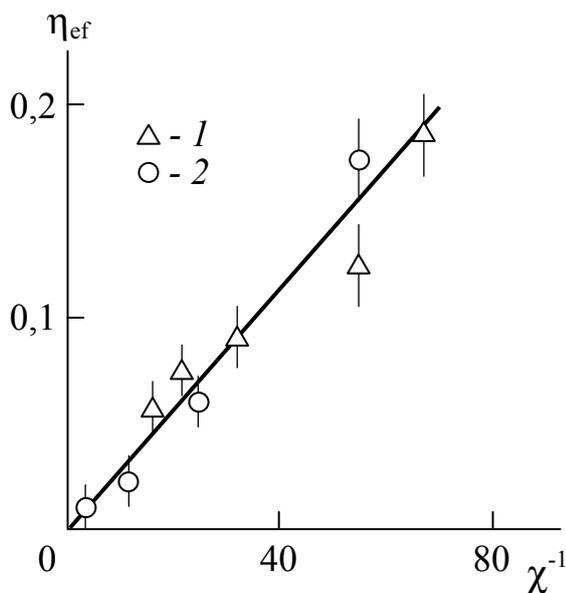


Рис. 1. Зависимость показателя эффективности нанонаполнителя η_{ef} от обратной величины параметра агрегации χ для нанокompозитов ПА-6/УНТ (1) и ПЭТ/ОГ (2)

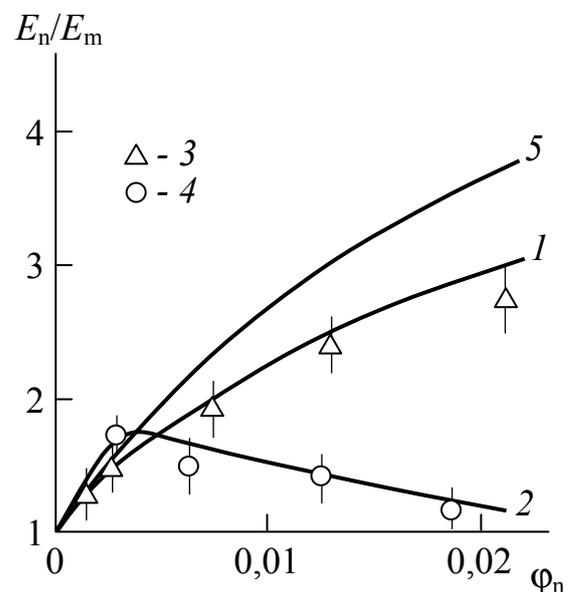


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно правилу смесей (уравнения (2) и (7)) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ (1, 3) и ПЭТ/ОГ (2, 4). 5 – расчет согласно базовому уравнению (1) при $\eta_0 = 0.38$

композитов определяется только степенью его агрегации. Другие факторы (ориентация, анизотропия и т. п.) являются производными этого основного процесса. Физическим смыслом параметра агрегации является отношение номинального и реального содержания армирующей компоненты в структуре нанокompозита, т. е. эффективность нанонаполнителя определяется его способностью генерировать высоко-модульные межфазные области. Правило смесей дает корректное описание модуля упругости (или степени усиления) только при использовании реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя, а не его номинального значения. Показатель эффективности нанонаполнителя может служить комплексной характеристикой качества получаемых полимерных нанокompозитов.

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

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*. 1990;25(12): 4933–4942. <https://doi.org/10.1007/bf00580110>
2. Krenchel H. *Fibre Reinforcement*. Copenhagen: Academic Forlag; 1964. 326 p.
3. Gao J., Itkis M. E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R. C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube – nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(11): 3847–3854. <https://doi.org/10.1021/ja0446193>
4. Shim S. H., Kim K. T., Lee J. U., Jo W. H. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly (ethylene terephthalate)/graphene composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(16): 4184–4191. <https://doi.org/10.1021/am300906z>
5. Šupová M., Martynková G. S., Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A Review. *Science of Advanced Materials*. 2011;3(1): 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
6. Kozlov G. V., Mikitaev A. K. *Structure and properties of nanocomposites polymer/organoclay*. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp.; 2013. 318 p.
7. 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.
8. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymer 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>
9. Xu Y., Hong W., Bai H., Li Ch., Shi G. Strong and ductile poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with layered structure. *Carbon*. 2009;47(15): 3538–3543. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022>
10. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2008;43(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
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. Lim G.-H., Ahn K., Bok S., Nam J., Lim B. Curving silver nanowires using liquid droplets for highly stretchable and durable percolation networks. *Nanoscale*. 2017;14(26): 8937–8946. <https://doi.org/10.1039/C7NR02615C>
13. Jang B. Z., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science*. 2008;43(21): 5092–5101. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2755-2>
14. 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 region. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(22): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
15. Aygubova A. Ch., Karnet Yu. N., Kozlov G. V., Magomedov G. M. Effective length of a nanofiller and the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes (nanofibers) nanocomposites. *International Journal of Nanomechanics Science and Technology*. 2016;7(4): 349–354. <https://doi.org/10.1615/nanomechanicsscitechintj.v7.i4.60>

Информация об авторах

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

Долбин Игорь Викторович, к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (Нальчик, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>
i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021; одобрена после рецензирования 02.09.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.