



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 539.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>**Влияние структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице на межфазные эффекты в нанокompозитах**

Г. В. Козлов, И. В. Долбин✉

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

В настоящее время хорошо известно, что межфазные эффекты играют определяющую роль в формировании свойств полимерных композитов вообще и нанокompозитов в частности. Поэтому в настоящей работе исследована взаимосвязь структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита и уровня межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_a .

Показано, что углеродные нанотрубки формируют кольцеобразные структуры, которые являются аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей и представляют собой специфический тип агрегатов для этого типа нанонаполнителей. Такие кольцеобразные структуры могут быть геометрически описаны либо полной окружностью («замкнутые» структуры), либо ее частью (дугой) («открытые» структуры). По мере усиления процесса агрегации углеродных нанотрубок, характеризуемого уменьшением радиуса кольцеобразных структур, наблюдается снижение фрактальной размерности их поверхности по сравнению с номинальной максимальной величиной. При достижении минимально возможного (порядка 130 нм) радиуса кольцеобразных структур их поверхность воспринимается полимерной матрицей как абсолютно гладкая, т.е. с размерностью $d = 2$. Это определяет переход уровня межфазной адгезии от наноадгезии к совершенной (по Кернеру) адгезии. Реализация эффекта наноадгезии позволяет существенно улучшить свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Эффект наноадгезии реализуется только в случае фрактальной поверхности кольцеобразных структур нанотрубок.

Параметр b_a , характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах, линейно увеличивается по мере роста фрактальной размерности поверхности агрегатов углеродных нанотрубок. В этом случае максимально достижимая номинальная размерность поверхности нанотрубок, равная ~ 2.85, реализуется только для «открытых» кольцеобразных структур. Предложенные аналитические методы позволяют прогнозировать как межфазные характеристики, так и свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные структуры, агрегация, межфазная адгезия, поверхность, фрактальная размерность

Для цитирования: Козлов Г. В., Долбин И. В. Влияние структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице на межфазные эффекты в нанокompозитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

For citation: Kozlov G. V., Dolbin I. V. The influence of the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix on interfacial effects in nanocomposites. *Condensed Matter and Interphases*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

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

© Козлов Г. В., Долбин И. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки, обладающие рядом уникальных свойств (в частности, модулем упругости до 1 ТПа), считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для создания полимерных нанокомпозитов [1]. Однако значительное число экспериментальных работ показало увеличение модуля упругости матричного полимера при введении этого нанонаполнителя значительно меньше ожидаемого [2, 3]. Как правило, указанное наблюдение объясняется низкой степенью дисперсии углеродных нанотрубок или, что одно и то же, высокой степенью агрегации этого нанонаполнителя [4, 5]. Следует отметить, что наночастицы вообще обладают высокой склонностью к агрегации в силу очень высоких величин удельной поверхности [6, 7]. Однако этот эффект не получил должного аналитического обобщения.

Как известно [8, 9], структура изначально одномерных углеродных нанотрубок в любой окружающей среде (расплаве, растворе, твердой фазе) имеет свою специфику, заключающуюся в образовании ими кольцеобразных формирований, которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [8]. Эта способность является общей для всех одномерных (1D-мерных) наполнителей [10]. Поскольку в настоящее время считается, что свойства полимерных нанокомпозитов определяются структурой нанонаполнителя (точнее, его агрегатов) в полимерной матрице [11, 12], то учет образования указанных кольцеобразных формирований представляется необходимым. Поэтому целью настоящей работы является количественный анализ изменения характеристик межфазных эффектов (фрактальной размерности поверхности нанотрубок и уровня межфазной адгезии) как функции структуры агрегатов углеродных нанотрубок, моделируемых как кольцеобразные формирования, на примере нанокомпозитов эпоксиполимер/многослойные углеродные нанотрубки (ЭП/МУНТ) [13].

2. Экспериментальная часть

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом осаждения химических паров в исследовательском институте нефтяной промышленности (Иран). Они имели наружный диаметр 10–50 нм, длину 1–3 мкм и их массовое содержание в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в интервале 0.25–10.0 масс. % [13].

Эпоксидная смола промышленного производства марки LY-5052 с низкой вязкостью и отвердитель марки HY-5052 применялись для формирования полимерной матрицы нанокомпозитов ЭП/МУНТ. Сначала МУНТ диспергировались в отвердителе обработкой ультразвуком в течение 30 мин. Процесс обработки ультразвуком выполнен импульсивным методом при 60 % амплитудной величины, чтобы избежать перегрева материала. Эпоксидная смола и отвердитель смешивались с отношением по массе 100:30 и затем смесь перемешивалась при 900 об/мин в течение 15 мин. Далее смесь выливалась в металлические формы и отверждалась при 333 К в течение 15 часов [13].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены с использованием прибора Zwick/Roel при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Использованы образцы длиной 168 мм, шириной 13 мм и толщиной 5 мм. За результат испытаний принималась средняя величина для 5 образцов [13].

3. Результаты и обсуждение

Поскольку при изготовлении нанокомпозитов ЭП/МУНТ авторы [13] не применяли каких-либо методов обработки нанонаполнителя (например, функционализации, полимеризации *in situ* и т. п.), то радиус кольцеобразных формирований МУНТ R_{CNT} можно определить с помощью соотношения [10, 14]:

$$(2R_{CNT})^3 = \frac{\pi r_{CNT}^2 L_{CNT}}{\varphi_n}, \quad (1)$$

где r_{CNT} и L_{CNT} – радиус и длина углеродной нанотрубки соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, оцениваемое согласно следующей простой формуле [6]:

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

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя соответственно. Для МУНТ величина $\rho_n = 1500$ кг/м³ [15].

Далее можно определить эффективную (реальную) фрактальную размерность поверхности кольцеобразных формирований МУНТ d_{sur} с помощью следующего уравнения [16]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 130\varphi_n \left[1 - (d - d_{sur})^{1/1.7} \right], \quad (3)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отно-

шение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

На рис. 1 приведена зависимость фрактальной размерности d_{sur} поверхности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок от радиуса указанных формирований R_{CNT} для нанокompозитов ЭП/МУНТ. Как следует из графика рис. 1, наблюдается линейное снижение d_{sur} по мере уменьшения R_{CNT} , т. е. по мере усиления агрегации МУНТ [9]. Величина $d_{sur} = 2.0$, определяющая гладкую евклидову поверхность агрегатов МУНТ, достигается при некотором конечном значении $R_{CNT} \gg 0.13$ мкм. Последний результат ожидался, поскольку условие $R_{CNT} = 0$ физически нереально и минимальное значение R_{CNT} не может быть меньше двух наружных диаметров нанотрубки, т. е. в рассматриваемом случае 0.10 мкм. Аналитически представленную на рис. 1 зависимость $d_{sur}(R_{CNT})$ можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$d_{sur} = 2 + 1,6(R_{CNT} - 0,13), \quad (4)$$

где величина R_{CNT} задается в мкм.

Отметим, что величина d_{sur} для отдельных прямолинейных углеродных нанотрубок составляет ~ 2.85 . Из уравнения (4) следует, что такая максимальная величина d_{sur} достигается для нанотрубок с $R_{CNT} > 0.66$ мкм. Авторы [17] обнаружили существенное изменение свойств нанокompозитов эпоксиполимер/однослойные углеродные нанотрубки при переходе кольцеобразных формирований этих нанотрубок от «замкнутых» к «открытым». Последний тип структуры подразумевает нанотрубку в форме дуги, а первый можно аппроксимировать кольцом. Очевидно, что границу R_{CNT}^{cr} между этими типами структуры кольцеобразных формирований можно определить чисто геометрически из уравнения [17]:

$$R_{CNT}^{cr} = \frac{L_{CNT}}{2\pi}. \quad (5)$$

Для максимальной длины МУНТ в рассматриваемых нанокompозитах $L_{CNT} = 3$ мкм величина $R_{CNT}^{cr} \approx 0.48$ мкм, что достаточно близко к указанному выше значению $R_{CNT} \approx 0.66$ мкм, при котором реализуется условие $d_{sur} = 2.85$. Это означает, что максимально возможная для углеродных нанотрубок величина $d_{sur} = 2.85$ реализуется только для полностью «открытых» кольцеобразных формирований МУНТ, т. е. при условии $R_{CNT} > R_{CNT}^{cr}$ [17].

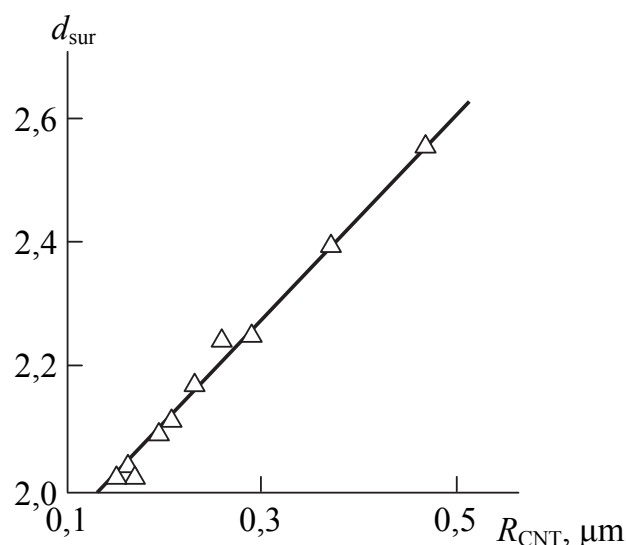


Рис. 1. Зависимость размерности поверхности кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок d_{sur} от их радиуса R_{CNT} для нанокompозитов ЭП/МУНТ

Уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель можно оценить количественно с помощью безразмерного параметра b_a , который позволяет также и качественную градацию указанного уровня. Так, условие $b_a = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_a = 1.0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_a > 1.0$ указывает на реализацию эффекта наноадгезии [6]. Определить величину b_a можно с помощью следующего перколяционно-го соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,85b_a\phi_n)^{1,7}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведена зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_a , от фрактальной размерности d_{sur} поверхности агрегатов МУНТ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост b_a по мере увеличения d_{sur} , что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$b_a = 1 + 11,2(d_{sur} - 2). \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, эффект наноадгезии ($b_a > 1.0$) может быть реализован только для агрегатов нанонаполнителя с фрактальной поверхностью, т. е. для $d_{sur} > 2$. При $d_{sur} = 2.0$, т. е. гладкой евклидовой поверхности нанонаполнителя,

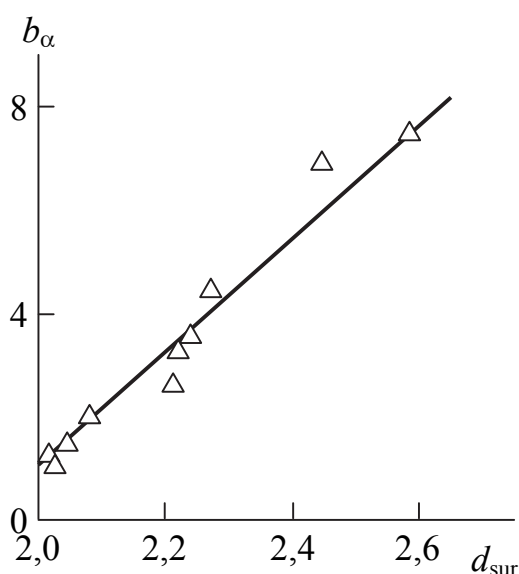


Рис. 2. Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемой параметром b_α , от размерности поверхности кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок d_{sur} для нанокомпозитов ЭП/МУНТ

$b_\alpha = 1.0$, что означает совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию. Во-вторых, из сочетания уравнений (6) и (7) следует очень сильное влияние уровня межфазной адгезии, а точнее, наноадгезии на свойства нанокомпозитов. Так, при условии $b_\alpha = 1.0$ (совершенная адгезия) и максимальном для рассматриваемых нанокомпозитов значении $\varphi_n = 0.0667$ величина $E_n/E_m = 1.65$, что близко к экспериментальной величине 1.74, и величина E_n в этом случае при $E_m = 3.11$ ГПа составляет 5.2 ГПа. Если при указанной величине φ_n реализуется максимальное значение $d_{sur} = 2.85$, то согласно уравнению (7) получим $b_\alpha = 10.5$. Из уравнения (6) следует, что в последнем случае $E_n/E_m = 36.6$ или $E_n = 113.9$ ГПа. Таким образом, переход от совершенной адгезии к максимально возможному для рассматриваемых нанокомпозитов уровню наноадгезии ($b_\alpha = 10.5$) позволяет увеличение модуля упругости нанокомпозитов в примерно 22 раза.

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что размерность поверхности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок контролируется их радиусом, т. е. степенью агрегации. Номинальная размерность указанной поверхности может быть достигнута только для «открытых» кольцеобразных формирований. Эффект нано-

адгезии, сильно влияющий на свойства нанокомпозитов, может быть реализован только в случае фрактальных поверхностей, а для гладкой евклидовой поверхности нанонаполнителя реализуется совершенная (по Кернеру) межфазная адгезия. Достижение эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах открывает большие возможности улучшения их свойств.

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. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16): 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
2. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006;44(6): 1624–1652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
3. 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>
4. Yang K., Gu M., Guo Y., Pan X., Mu G. Effect of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*. 2009;47(7): 1723–1737. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.029>
5. Supova M., Martynkova G. S., Barabashova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review. *Science of Advanced Materials*. 2011;3(1): 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
6. 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.
7. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010;43(16): 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
8. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007;40(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>

9. Алтуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 471–477. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2358>

10. 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>

11. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E. B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials. *Soft Matter*. 2008;4(10): 2071–2078. <https://doi.org/10.1039/b805314f>

12. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Theoretical basis for designing high-modulus polymer fibers and nanocomposites based on them. *Fibre Chemistry*. 2021;53(1): 46–49. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10237-7>

13. Omid M., Rokni D. T., Milani A. S., Seethaler R. J., Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. *Carbon*. 2010;48(11): 3218–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.007>

14. Козлов Г. В., Магомедов Г. М., Магомедов Г. 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>

15. Thostenson E. T., Chou T.-W. Processing-structure-multi-functional properties relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*. 2006;44(12): 3022–3029. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.014>

16. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Effect of the surface structure of a 2D Nanofiller on the elastic modulus of polymer nanocomposites. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019;13(4): 766–770. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040268>

17. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Interrelation between elastic moduli of filler and polymethyl methacrylate-carbon nanotube nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2019;45(4): 277–280. <https://doi.org/10.1134/S1087659619040060>

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 07.02.2022; одобрена после рецензирования 28.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.