

УДК 539.3, 541.6

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИУРЕТАН/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Атлуханова Л.Б.¹, Карнет Ю.Н.², Козлов Г.В.³¹Дагестанский государственный медицинский университет, г. Махачкала, Россия²Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, Россия

АННОТАЦИЯ

Рассмотрен механизм усиления (повышения модуля упругости) нанокomпозитов с эластомерной матрицей углеродными нанотрубками. Показано, что взаимодействие матричного полимера и углеродных нанотрубок приводит к формированию межфазных областей, имеющих высокий модуль упругости. Этот эффект определяет повышение модуля упругости полимерной матрицы, модифицированной воздействием нанонаполнителя, по сравнению с этим же показателем для матричного полимера. Указанное обстоятельство приводит к снижению реальной степени усиления нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки по сравнению с номинальной. Использование реальных величин степени усиления нанокomпозитов позволяет корректно описывать её в рамках самых различных моделей: микромеханической, перколяционной и правила смесей. Оценка реальных значений модуля упругости агрегатов нанонаполнителя и межфазных областей продемонстрировала их большое (на несколько порядков) отличие от номинальных характеристик этих параметров для исходных нанотрубок и матричного полимера. Определяющее влияние на реальную величину модуля упругости углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокomпозита оказывает жесткость полимерной матрицы. Это обстоятельство приводит к приблизительно одинаковому отношению модулей упругости агрегатов углеродных нанотрубок и полимерной матрицы для нанокomпозитов с эластомерной и стеклообразной полимерной матрицей. Общим выводом настоящей работы является то, что для корректного описания структуры и свойств нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки необходимо использовать динамическую модель с учетом реальных характеристик полимерной матрицы и углеродных нанотрубок, тогда как статические модели, использующие номинальные значения указанных характеристик, дают некорректные результаты.

Ключевые слова: нанокomпозит; углеродные нанотрубки; модуль упругости; кольцеобразные формирования; структура; полимерная матрица; межфазная адгезия

THE MODULUS OF ELASTICITY OF POLYMER MATRIX FOR NANOCOMPOSITES POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE

Atlukhanova L.B.¹, Karnet Yu.N.², Kozlov G.V.³¹Dagestan State Medical University, Makhachkala, Russia²Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia³Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

ABSTRACT

The mechanism of reinforcement (enhancement of elastic modulus) of nanocomposites with elastomeric matrix by carbon nanotubes was considered. It has been shown that interaction of matrix polymer and carbon nanotubes leads to formation of interfacial regions having high modulus of elasticity. This effect defines the enhancement of modulus of elasticity of polymer matrix, modified by action of nanofiller in comparison with the same characteristic for matrix polymer. This circumstance leads to reduction of real reinforcement degree of nanocomposites polymer/carbon nanotube in comparison with nominal one. The usage of real values of reinforcement degree of nanocomposites allows its correct description within the frameworks of the very various models: mixtures rule, micromechanical and percolation ones. The estimation of real values of elastic modulus for nanofiller aggregates and interfacial regions demonstrated their large (by several orders of magnitude) difference from nominal characteristics of these parameters for initial nanotubes and matrix polymer. The stiffness of polymer matrix exercises decisive influence on real value of elastic modulus of carbon nanotubes in polymer matrix of nanocomposite. This circumstance leads to approximately the same ratio of elastic moduli of carbon nanotubes aggregates for nanocomposites with elastomeric and glassy polymer matrix. The necessity of using dynamical model (with application of real characteristics of polymer matrix and carbon nanotubes) for correct description of structure and properties of nanocomposites polymer/carbon nanotube is general conclusion of the present work, whereas static models, using nominal values of the indicated characteristics, given tactless results.

Keywords: nanocomposite; carbon nanotubes; modulus of elasticity; annular formation; structure; polymer matrix; interfacial adhesion

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня принято считать [1], что потенциал усиления углеродными нанотрубками (УНТ) эластомеров гораздо выше, чем стеклообразных полимеров. Этот эффект связывают с агрегацией УНТ в полимерной матрице нанокompозита в специфической форме кольцеобразных структур, чей модуль упругости E_{agr} на несколько порядков ниже соответствующего показателя для отдельной нанотрубки. Как полагают Шеффер и др. [2], высокий потенциал УНТ при усилении эластомеров обусловлен тем, что величина E_{agr} существенно выше модуля упругости эластомеров, но сравнима с этим показателем для стеклообразных полимеров (например, эпоксидов). В этом вопросе следует обратить внимание на два аспекта. Во-первых, этими же авторами было предложено следующее уравнение для описания степени усиления E_n/E_m нанокompозитов [2]

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2C_a \alpha \varphi_n, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно, C_a – фактор ориентации волокон, принимаемый равным 0,20 для случайно ориентированного анизотропного нанонаполнителя, α – аспектное отношение (отношение длина/диаметр) УНТ, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя.

Отличительная особенность уравнения (1) заключается в том, что степень усиления E_n/E_m не зависит от модуля упругости нанонаполнителя. Вторым важным аспектом является то, что в настоящее время при оценке степени усиления используется модуль упругости матричного полимера, а не полимерной

матрицы $E_{матр}$, хотя между ними возможно достаточно большое различие, поскольку введение нанонаполнителя существенно видоизменяет структуру полимерной матрицы, по крайней мере, в слоях, прилегающих к поверхности нанонаполнителя (межфазных областях). Так, авторы [3] методом наноиндентирования экспериментально продемонстрировали, что модуль упругости межфазных областей $E_{мф}$ в дисперсно-наполненных нанокompозитах бутадиен-стирольный каучук/наношунгит в среднем в 8 раз превышает значение E_m . В рамках предложенной в работе [4] теоретической модели было показано, что величина $E_{мф}$ для нанокompозитов поливиниловый спирт/УНТ достигает $46 \pm 5,5$ ГПа по сравнению с $E_m = 2,5$ ГПа. Авторы [5] полагают, что для нанокompозитов эпоксиполимер/УНТ величина $E_{мф}$ в 3-4 раза превышает значение E_m . Очевидно, что такое изменение свойств межфазных областей будет неизбежно сказываться на свойствах полимерной матрицы, которая состоит из немодифицированной объемной матрицы и межфазных областей. С технологической точки зрения удобнее использовать для определения степени усиления модуль упругости исходного матричного полимера E_m и тогда величина E_n/E_m характеризует относительное увеличение E_m , обусловленное введением нанонаполнителя. Однако с позиции моделей двухфазных сред «матрица-наполнитель», где матрица представляет собой совокупность немодифицированной части матрицы и межфазной области, более корректно использовать величину $E_{матр}$, и в этом случае параметр $E_n/E_{матр}$ будет описывать реальное усиление полимерного нанокompозита. Целью настоящей работы является определение реального значения модуля упругости полимерной матрицы и оценка степени усиления нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки с его использованием.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве матричного полимера использован эластомерный полиуретан марки Morthane PS 455-203 производства Hunstman Polyurethane. В качестве нанонаполнителя применялись однослойные углеродные нанотрубки (нановолокна) марки PRT-НТ-19, производства Applied Science Inc., имеющие наружный диаметр 50-120 нм и длину 10 мкм и более [6].

Образцы нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки (ПУ/УНТ) получены смешиванием растворов компонентов при содержании УНТ 0-20 масс.% в полярном растворителе (тетрагидрофуране) и последующим их приготовлением методом полива. Затем образцы сушились в вакуумной печи при температуре 323К до постоянной массы. Полученные образцы имели толщину 0,5-2,0 мкм. Механические испытания выполнены на приборе Tinius Olson H10KS при скорости деформирования 6 мм/мин и температуре 293 К [6].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [1,2,7], углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокompозита формируют кольцеобразные структуры, которые представляют собой специфический вид агрегации УНТ. Радиус этих структур УНТ $R_{УНТ}$ можно определить согласно уравнению [7]

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

где $r_{\text{унт}}$ и $L_{\text{унт}}$ – радиус и длина углеродной нанотрубки, соответственно.

Величину объемного содержания нанонаполнителя φ_n определяли по формуле [8]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, которая для наночастиц рассчитывается следующим образом [8]

$$\rho_n = 188(2r_{\text{унт}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3. \quad (4)$$

Далее можно рассчитать безразмерный параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах, согласно следующему уравнению [7]

$$b_\alpha = 4,8(R_{\text{унт}}^2 - 0,022), \quad (5)$$

где $R_{\text{унт}}$ дается в микрометрах.

Параметры b_α и B , который характеризует важный для композитов уровень переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю, связаны между собой простым соотношением [9]

$$B = 2,7b_\alpha. \quad (6)$$

В свою очередь, степень усиления E_n/E_m определяется величиной B согласно уравнению [9]

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

Уравнение (7) позволяет рассчитать модуль упругости полимерной матрицы $E_{\text{матр}}$ (под E_m здесь следует понимать $E_{\text{матр}}$) и сравнить этот параметр с модулем упругости E_m исходного ПУ, который равен 14 МПа [6].

Другим вариантом оценки параметра $E_{\text{матр}}$ является использование уравнения (1). Для независимого определения реального отношения α использовали следующее уравнение [7]

$$\alpha\varphi_n = 4,38(\varphi_{\text{мф}} - 0,08), \quad (8)$$

где $\varphi_{\text{мф}}$ – относительная доля межфазных областей, которую можно определить следующим образом [7]

$$\varphi_{\text{мф}} = 2,7b_\alpha\varphi_n. \quad (9)$$

На рис.1 приведены зависимости модуля упругости полимерной матрицы $E_{\text{матр}}$ от объемного содержания нанонаполнителя, рассчитанные двумя указанными способами, из которых следует два важных вывода. Во-первых, получено хорошее соответствие значений $E_{\text{матр}}$, определенных с использованием уравнений (1) и (7). Во-вторых, полученные значения $E_{\text{матр}}$ варьируются в пределах 11-65 МПа, т.е. они не равны модулю упругости исходного ПУ E_m , который равен 14 МПа. Это означает значительное (примерно пятикратное) увеличение модуля упругости полимерной матрицы $E_{\text{матр}}$ по сравнению с соответствующим показателем для исходного полимера, что предполагает соответствующие изменения структуры последнего.

Предполагаемые структурные изменения исходного ПУ, обусловленные введением нанонаполнителя, можно оценить количественно. Авторы [4] предложили следующее уравнение

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} = (E_{mf} - E_m) \frac{d\varphi_{mf}}{d\varphi_n} + (\eta_0 E_{agr} - E_m), \quad (10)$$

где η_0 – фактор эффективности ориентации УНТ, равный 0,38, E_{agr} – модуль упругости агрегатов кольцеобразных структур УНТ.

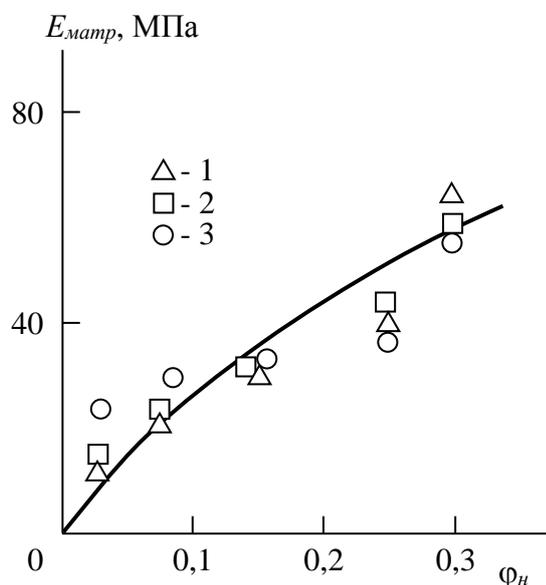


Рис.1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (1) (1), (7) (2) и (11) (3) зависимостей модуля упругости полимерной матрицы E_{matr} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПУ/УНТ. Сплошная линия является усреднением трех наборов данных.

Построением графика в координатах $dE_n/d\varphi_n - d\varphi_{mf}/d\varphi_n$ и применяя уравнение (10), можно определить как модуль упругости межфазных областей E_{mf} , так и соответствующий показатель для кольцеобразных структур УНТ E_{agr} . Указанный график для рассматриваемых нанокомпозитов ПУ/УНТ приведен на рис.2, и он позволяет получить следующие значения указанных выше параметров: $E_{agr}=458$ МПа, $E_{mf}=96$ МПа. Следовательно, величина модуля упругости агрегатов УНТ в полимерной матрице ПУ на три порядка ниже постулируемой для отдельной нанотрубки (~1000 ГПа [4]), а величина E_{mf} примерно в семь раз выше E_m для ПУ. Последний результат хорошо согласуется с данными, полученными методом наноиндентирования [3]. Следовательно, реальный модуль упругости полимерной матрицы E_{matr} можно определить согласно правилу смесей, что предполагается и другими авторами [4,5]

$$E_{matr} = \varphi_{mf} E_{mf} + (1 - \varphi_n - \varphi_{mf}) E_m. \quad (11)$$

Если рассчитанные согласно уравнению (11) величины E_{matr} сравнить с оценками этого параметра по уравнениям (1) и (7) (рис.1), видно хорошее соответствие всех трех наборов величин E_{matr} . Это соответствие показывает, что увеличение модуля упругости полимерной матрицы нанокомпозитов ПУ/УНТ по сравнению с исходным ПУ обусловлено взаимодействием полимер-нанонаполнитель и формированием межфазных областей на границе их раздела, чей модуль упругости E_{mf} существенно превышает соответствующий показатель E_m для исходного ПУ.

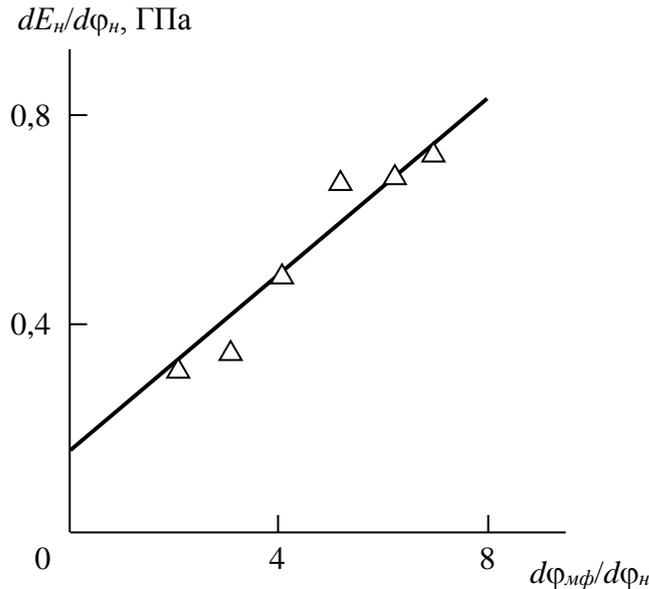


Рис.2. Производная $dE_n/d\varphi_n$ в функции производной $d\varphi_{m\varphi}/d\varphi_n$, соответствующая уравнению (10), для нанокомпозитов ПУ/УНТ.

Как и ожидалось, приведенные выше оценки показали, что модуль упругости кольцеобразных структур УНТ в полимерной матрице эластомера на три порядка ниже номинальной величины для отдельной нанотрубки. Отметим, что в случае нанокомпозитов со стеклообразной матрицей значения E_{agr} составляют несколько десятков МПа [4,10], т.е. на один-два порядка выше этого показателя для эластомерных матриц. Это означает, что на величину E_{agr} оказывает влияние жесткость окружения кольцеобразных структур УНТ, которым является полимерная матрица нанокомпозита. Поэтому цитированный выше постулат о гораздо большем превышении E_{agr} величины E_m (или $E_{матр}$), выдвинутый в работе [2], является несостоятельным.

Авторы [8] предложили следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/УНТ

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,82b_\alpha\varphi_n)^{1,7}. \quad (12)$$

Это уравнение дает заниженные значения E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов, но в случае трактовки степени усиления как $E_n/E_{матр}$ было получено превосходное соответствие этого параметра с расчетом по уравнению (12) (см. рис.3).

И в заключение следует отметить следующий аспект. Авторы [2] построили зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПУ/УНТ и обнаружили, что между указанными параметрами существует следующая корреляция

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 49,5\varphi_n. \quad (13)$$

Определение величины α по данным рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния нейтронов дало величину $\alpha=6$, и при $C_a=0,20$ уравнение (1) приводится к виду [2]

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2,4\varphi_n. \quad (14)$$

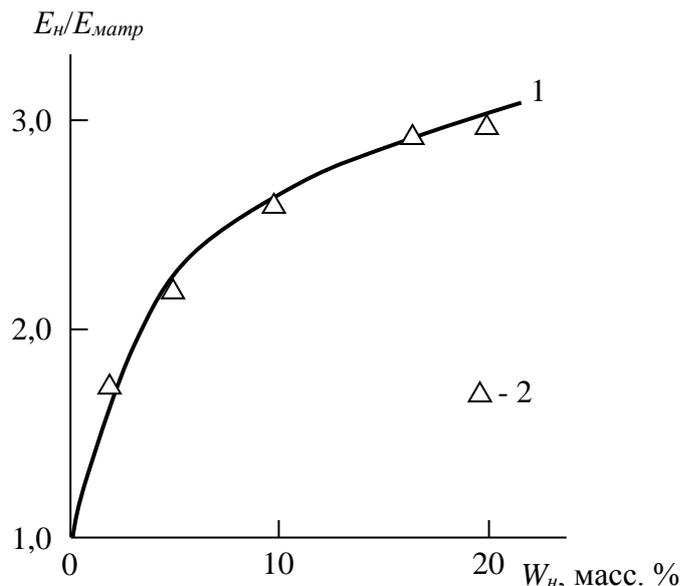


Рис.3. Зависимость реальной степени усиления $E_n/E_{матр}$ от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПУ/УНТ. 1 – расчёт согласно уравнению (12); 2 – эксперимент.

Более чем двадцатикратное различие коэффициентов в уравнениях (13) и (14) для одного и того же нанокомпозита ПУ/УНТ авторы [2] объяснили накопленной в нанонаполнителе упругой энергией, которая не учтена указанными уравнениями. Однако, возможно и другое объяснение этого расхождения. На рис.4 приведена зависимость $E_n/E_{матр}(\varphi_n)$ для этих же нанокомпозитов ПУ/УНТ, которую можно описать следующим уравнением

$$\frac{E_n}{E_{матр}} = 1 + 5,6\varphi_n. \tag{15}$$

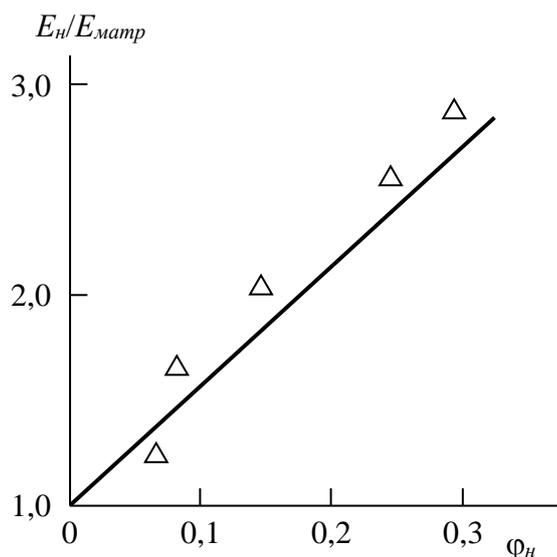


Рис.4. Зависимость реальной степени усиления $E_n/E_{матр}$ от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПУ/УНТ.

Если в уравнении (1) заменить фактор ориентации волокон $C_a=0,20$ на фактор эффективности ориентации волокон $\eta_0=0,38$ [4], то из уравнения (15) получим

$\alpha=7,4$, что достаточно близко к величине $\alpha=6$, определенной из структурных измерений кольцеобразных структур УНТ, особенно с учетом большого разброса геометрических характеристик углеродных нанотрубок. Следовательно, если принимать в расчет реальную степень усиления нанокомпозитов $E_n/E_{матр}$, то никаких дополнительных допущений и гипотез для объяснения высоких значений номинальной степени усиления E_n/E_m не требуется.

ВЫВОДЫ

В силу взаимодействия матричного полимера и углеродных нанотрубок, приводящего к формированию на их границе межфазных областей, реальный модуль упругости полимерной матрицы существенно выше этого показателя для матричного полимера.

Влияние жесткости полимерной матрицы на деформирование кольцеобразных структур приводит к тому, что отношение модулей упругости агрегатов УНТ и матричного полимера примерно одинаково для эластомерных и стеклообразных матриц.

При использовании реальной степени усиления, учитывающей модуль упругости полимерной матрицы, а не матричного полимера, разработанные ранее теоретические модели дают хорошее соответствие с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* // *Macromolecules*. – 2007. – Vol.40. – No.24. – Pp.8501-8517.
2. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. *Carbon nanofibre reinforcement of soft materials* // *Soft Mater.* – 2008. – Vol.4. – No.10. – Pp.2071-2079.
3. Mikitaev A.K., Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Karnet Yu.N. *Fractal models of the reinforcement of polymer particulate-filled nanostructured composites by nanoparticle aggregates* // *Nanomechanics Sci. Technol.: Intern. J.* – 2013. – Vol.4. – No.3. – Pp.237-250.
4. 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. – Vol.47. – No.23. – Pp.8556-8561.
5. Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A. *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area* // *Nano Lett.* – 2004. – Vol.4. – No.2. – Pp.353-356.
6. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R.A. *Deformation – morphology correlation in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites* // *Polymer*. – 2005. – Vol.46. – No.13. – Pp.4405-4420.
7. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Alov V.Z., Karnet Yu.N. *Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media* // *Nanomechanics Sci. Technol.: Intern. J.* – 2012. – Vol.3. – No.2. – Pp.99-124.
8. 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.

9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. *Structural model for the reinforcement of polymethyl methacrylate/carbon nanotube nanocomposites at an ultralow nanofiller content* // Technical Physics. – 2016. – Vol.61. – No.10. – Pp.1541-1545.
10. Kozlov G.V., Karnet Yu.N., Dolbin I.V. *The effect of nanofiller structure on the reinforcement degree of polymer/carbon nanotubes nanocomposites* // NanoSci. Technol.: Intern. J. – 2017. – Vol.8. – No.2. – Pp.123-131.

REFERENCES

1. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* Macromolecules, 2007, Vol.40, No.24, Pp.8501-8517.
2. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. *Carbon nanofibre reinforcement of soft materials*. Soft Mater., 2008, Vol.4, No.10, Pp.2071-2079.
3. Mikitaev A.K., Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Karnet Yu.N. *Fractal models of the reinforcement of polymer particulate-filled nanostructured composites by nanoparticle aggregates*. Nanomechanics Sci. Technol.: Intern. J., 2013, Vol.4, No.3, Pp.237-250.
4. 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, Vol.47, No.23, Pp.8556-8561.
5. Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A. *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area*. Nano Lett., 2004, Vol.4, No.2, Pp.353-356.
6. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R.A. *Deformation – morphology correlation in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites*. Polymer, 2005, Vol.46, No.13, Pp.4405-4420.
7. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. *Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media*. Nanomechanics Sci. Technol.: Intern. J., 2012, Vol.3, No.2, Pp.99-124.
8. 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.
9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. *Structural model for the reinforcement of polymethyl methacrylate/carbon nanotube nanocomposites at an ultralow nanofiller content*. Technical Physics, 2016, Vol.61, No.10, Pp.1541-1545.
10. Kozlov G.V., Karnet Yu.N., Dolbin I.V. *The effect of nanofiller structure on the reinforcement degree of polymer/carbon nanotubes nanocomposites*. Nanomechanics Sci. Techn.: Intern. J., 2017, Vol.8, No.2, Pp.123-131.

Поступила в редакцию 4 июня 2018 года.

Сведения об авторах:

Атлуханова Луиза Бремовна – к.п.н., доц., Кафедра биофизики, информатики и медаппаратуры, Дагестанский государственный медицинский университет, г. Махачкала, Россия

Карнет Юлия Николаевна – к.ф.-м.н., в.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: iam@iam.ras.ru

Козлов Георгий Владимирович – с.н.с., ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия; e-mail: i_dolbin@mail.ru