

Г. В. Козлов, А. И. Буря, академик НАН Украины **Ю. С. Липатов****Механизм усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками**

It is shown that the reinforcement degree of polymers by carbon nonaggregated nanotubes is comparable with the corresponding parameter for exfoliated layered silicates (organoclays). The influence of molecular characteristics, namely, the statistical flexibility of a chain, on the reinforcement degree is much more stronger that it was assumed earlier. The main factor defining the reinforcement of nanocomposites is interfacial phenomena, i. e. the formation of interfacial regions.

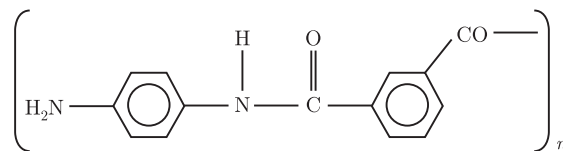
Одним из важнейших направлений развития наноиндустрии является создание новых полимерных конструкционных материалов, в которых используются компоненты с размерами нанометрового масштаба. Исследования последних лет [1] позволяют выделить углеродные нанотрубки (УНТ) как наиболее перспективные объекты, позволяющие создавать материалы с принципиально новыми свойствами.

Открытые в 90-х годах прошлого века УНТ обладают уникальными характеристиками: большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошей электропроводностью и адсорбционными свойствами, способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, химической и термической стабильностью и т. д.

Существует большое количество модификаций УНТ, отличающихся количеством слоев, размерами, формой каркасной структуры, а следовательно, и свойствами. Высокая стоимость УНТ (для однослойных нанотрубок она составляет несколько десятков и даже сотен долларов за грамм) диктует выбор тех наноматериалов, которые наряду с присущими высокими качественными показателями, доступны промышленным производителям нанокомпозитов как с точки зрения объемов производства, так и в плане коммерческих перспектив реализации продукта.

Целью настоящей работы является исследование механизма усиления полимерных нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных углеродными нанотрубками.

В качестве полимерного связующего нанокомпозитов использован линейный гетероцепной сополимер фенилон С-2 следующего химического строения:



Используемые УНТ получены газофазным осаждением углерода на катализаторе в результате каталитического пиролиза углеродсодержащих газов. УНТ представляют собой одномерные наноразмерные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы микрометровых размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок длиной более 2 мкм с наружным и внутренним

диаметром 10–60 и 10–20 нм соответственно. Используются нанокompозиты с массовым содержанием УНТ 3, 5, 7 и 10%.

Приготовление композиций осуществлялось методом сухого смешивания в аппарате с вращающимся электромагнитным полем. Навески фенилона и нанотрубок загружали в металлическую емкость. Туда же добавляли ферромагнитные частицы (длиной 15–17 мкм) в количестве 0,04–0,06 объема действия электромагнитного поля, величина магнитной индукции которого была не ниже 0,02 Тл. Продолжительность смешивания составляла 20–30 с. Под действием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы совершают интенсивное хаотическое движение, за счет чего вышеуказанные компоненты равномерно смешиваются, т.е. подавляется процесс агрегации нанотрубок. Продукты износа ферромагнитных частиц удалялись из приготовленной композиции методом магнитной сепарации.

Процесс таблетирования порошкообразных композиций осуществляли на гидравлическом прессе ПСУ-50. При изготовлении заготовки, которая соответствует изделию (образцу) по форме и размерам, учитывали, что ее размеры при распрессовке из формы и особенно при прогревании во время сушки увеличиваются примерно на 1–2% по сравнению с размерами формы, в которой производилось таблетирование.

Перед формированием полиамид фенилон С-2 необходимо тщательно сушить. Переработка невысушенного фенилона ухудшает его прочностные показатели, приводит к образованию поверхностных дефектов (раковин, пузырей и т.д.). Сушка таблетированных заготовок производилась в термощкафу SPT-200 в течение 2–3 ч при 473–523 К. Сушку осуществляли таким образом, чтобы таблетка из термощкафа сразу же загружалась в пресс-форму, нагретую до 523 К.

После загрузки заготовки в пресс-форму ее начинали смыкать до соприкосновения верхнего пуансона с таблеткой. Потом материал нагревали до 598 К и выдерживали без давления 10 мин, после чего давление повышали до 50 МПа. При таких температуре и давлении материал выдерживали в течение 5 мин. Далее образец охлаждали под давлением при 523 К и затем вынимали из пресс-формы.

Механические испытания на сжатие выполнены на испытательной машине FP-100 при 293 К и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} . Образцы для испытаний имели диаметр $(10 \pm 0,5) \text{ мм}$ и высоту $(15 \pm 0,5) \text{ мм}$.

Степень усиления нанокompозитов можно оценить отношением E_k/E_m , где E_k и E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно. Авторы [2] получили следующую формулу для оценки E_k/E_m в случае нанокompозитов, наполненных слоевыми силикатами (органоглиной):

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 0,32W_c^{1/2}l_{ct}, \quad (1)$$

где W_c — массовое содержание нанонаполнителя, %; l_{ct} — длина статистического сегмента полимерной матрицы, нм.

Отметим, что уравнение (1) впервые аналитически учитывает влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы нанокompозитов, а именно, статистической гибкости цепи, характеризуемой параметром l_{ct} , на степень усиления этих материалов.

Величина l_{ct} дается следующим уравнением [3]:

$$l_{ct} = C_\infty l_0, \quad (2)$$

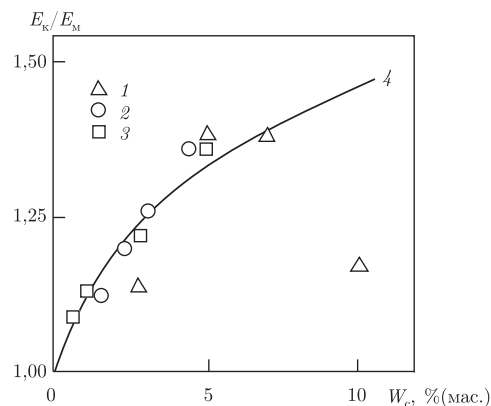


Рис. 1. Зависимость степени усиления E_k/E_M от массового содержания нанонаполнителя W_c для нанокompозитов фенилон/УНТ (1), ПК/ММТ (2) и ПА-6/ММТ (3); 4 — расчетная кривая, согласно уравнению (1)

где C_∞ — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [4]; l_0 — длина скелетной связи основной цепи. Для фенилона $C_\infty = 3$, $l_0 = 1,4 \text{ \AA}$ [5].

На рис. 1 приведена зависимость $E_k/E_M(W_c)$, рассчитанная, согласно уравнению (1) (сплошная линия), и экспериментальные данные (точки) для нанокompозитов фенилон/УНТ. Отметим, что наблюдается достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента. С учетом того, что уравнение (1) получено для нанокompозитов, наполненных органоглиной, данные рис. 1 позволяют утверждать, что УНТ обладают такой же способностью усиливать (повышать модуль упругости) полимер, как и эффолиированные слоистые силикаты. Напомним, что в настоящее время эта способность считается наибольшей именно для органоглин в ряду других нанонаполнителей [6].

Из данных рис. 1 следует, что при $W_c = 10\%$ экспериментальная величина E_k/E_M существенно ниже теоретического значения. Причину этого эффекта можно выяснить, используя следующее уравнение [2]:

$$E_k/E_M = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (3)$$

где φ_n и φ_{mf} — объемные относительные доли нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Для нанокompозитов, наполненных УНТ, получены величины $\varphi_{mf} = 0,029; 0,096; 0,112$ и 0 для массового содержания УНТ 3, 5, 7 и 10% соответственно. Величина $\varphi_{mf} = 0$ для последнего из указанных нанокompозитов обусловлена синергетическим поведением структуры при используемом методе их получения: при $W_c = 10\%$ поведение структуры становится хаотическим, фактор ориентации УНТ (η), который является управляющим параметром указанной структуры, обращается в нуль и, согласно уравнению из работы [7],

$$\varphi_{mf} = 1,09\eta \quad (4)$$

(здесь величина φ_{mf} также равна нулю).

Экспериментальные зависимости $E_k/E_M(W_c)$ для двух нанокompозитов, наполненных органоглиной: поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит (ПК/ММТ) [8] и полиамид-6/ Na^+ -монтмориллонит (ПА-6/ММТ) также иллюстрирует рис. 1 [6]. Выбор этих нанокompозитов обусловлен тем, что молекулярные характеристики фенилона, ПК и ПА-6 близки по величине [9]. Как следует из данных рис. 1, эти зависимости $E_k/E_M(W_c)$ соответствуют как

результатам для нанокompозитов фенилон/УНТ, так и теоретическому расчету, согласно уравнению (1).

Близкие результаты, полученные для трех указанных выше нанокompозитов, обусловлены идентичными значениями получаемых величин $\varphi_{\text{мф}}$ благодаря сравнимой площади контакта нанопополнитель — полимерная матрица. Так, для эсфолиированных слоевых силикатов авторы [10] получили следующее соотношение:

$$\varphi_{\text{мф}} = 1,91\varphi_{\text{н}}. \quad (5)$$

Для волокнистого наполнителя (УНТ) это же соотношение можно рассчитать следующим образом. Как известно [11], и полимерная матрица нанокompозитов, и поверхность частиц нанопополнителя, взаимодействующие при формировании межфазных областей, являются фрактальными объектами. При взаимодействии таких объектов существует единственный линейный масштаб l , определяющий расстояние их взаимопроникновения [12]. Поскольку в полимерных композитах модуль упругости наполнителя, как правило, выше соответствующего показателя для полимерной матрицы, то предполагается [11], что в этом случае происходит внедрение наполнителя в полимерную матрицу и тогда l равно толщине межфазного слоя $l_{\text{мф}}$. Затем можно записать [12]:

$$l_{\text{мф}} \sim a \left(\frac{r_{\text{н}}}{a} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (6)$$

где a — нижний линейный масштаб фрактального поведения полимерной матрицы; $r_{\text{н}}$ — радиус частиц наполнителя; d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$); d_n — фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя.

Для исследуемых УНТ средняя величина $r_{\text{н}} = 17,5$ нм, величина a принимается равной $l_{\text{ст}}$ и величину d_n в первом приближении можно принять равной 2,0 [13]. Как известно, $d_n = 2,0$ означает гладкую поверхность нанопополнителя, что приводит к растяжению макромолекулярных клубков на ней [14] и, как следствие, росту C_{∞} по сравнению с аналогичным параметром для объемной полимерной матрицы. Поэтому для оценок, согласно уравнению (6), принято $C_{\infty} = 9$ [15] и тогда $a = l_{\text{ст}} = 1,26$ нм. При указанных параметрах уравнение (6) дает $l_{\text{мф}} = 7,34$ нм. Далее можно использовать уравнение [10]

$$\varphi_{\text{мф}} = \varphi_{\text{н}} \left[\left(\frac{r_{\text{н}} + l_{\text{мф}}}{r_{\text{н}}} \right)^3 - 1 \right], \quad (7)$$

что при $r_{\text{н}} = 17,5$ нм и $l_{\text{мф}} = 7,34$ нм дает

$$\varphi_{\text{мф}} = 1,86\varphi_{\text{н}}. \quad (8)$$

Сравнение уравнений (5) и (8) показывает примерное равенство коэффициентов в них, что определяет близкие значения степени усиления для нанокompозитов, наполненных органоглиной и углеродными нанотрубками.

Необходимо указать, что высокие значения $E_{\text{к}}/E_{\text{м}}$ для нанокompозитов фенилон/УНТ обусловлены нанометровым масштабом размеров нанотрубок. Так, в случае коротких волокон ($r_{\text{н}} = 4000$ нм [7]) расчет, согласно уравнениям (6) и (7), при прочих равных условиях будет следующим:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0,18\varphi_{\text{н}}, \quad (9)$$

что определяет значительно более низкую степень усиления микрокомпозитов по сравнению с нанокомпозитами при прочих равных условиях.

И в заключение отметим сильное влияние молекулярных характеристик матричного полимера на степень усиления нанокомпозитов, которое следует из уравнения (1). Указанный фактор действует сильнее, чем содержание нанонаполнителя, поскольку величина $l_{ст}$ входит в уравнение (1) в первой степени, а W_c — в степени одна вторая.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать три основных вывода. Во-первых, степень усиления полимеров углеродными нанотрубками (не агрегированными) сравнима с соответствующим параметром для эсфолированных слоесиликатов (органоглин). Во-вторых, влияние на степень усиления молекулярных характеристик полимера, а именно, статистической гибкости цепи, гораздо сильнее, чем предполагалось ранее. И, в-третьих, основным фактором, определяющим усиление композитов, являются межфазные явления, т. е. формирование межфазных областей.

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2005. – 336 с.
2. Маламатов А. Х., Козлов Г. В., Микитаев М. А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. – Москва: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240 с.
3. Wu S. Chain structure and entanglement // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. – 1989. – **27**, No 4. – P. 723–741.
4. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. – Санкт-Петербург: Химия, 1992. – 384 с.
5. Козлов Г. В., Буря А. И., Долбин И. В. Влияние вращающегося электромагнитного поля на структуру углепластиков на основе фенилона // Прикл. физика. – 2006. – № 1. – С. 14–18.
6. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M. et al. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. – 2004. – **45**, No 2. – P. 487–506.
7. Буря А. И., Козлов Г. В., Рула И. В. Обобщенная методика оценки содержания межфазных областей в полимерных композитах // Новости науки Приднепровья. – 2004. – № 3. – С. 8–11.
8. Yoon P. J., Hunter D. L., Paul D. R. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties // Polymer. – 2003. – **44**, No 14. – P. 5323–5339.
9. Aharoni S. M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules. – 1983. – **16**, No 9. – P. 1722–1728.
10. Козлов Г. В., Маламатов А. Х., Буря А. И., Липатов Ю. С. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов // Доп. НАН України. – 2006. – № 7. – С. 148–152.
11. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Липатов Ю. С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – **8**, № 1. – С. 111–149.
12. Hentschel H. G. E., Deutch J. M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A. – 1984. – **29**, No 12. – P. 1609–1611.
13. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // Nature. – 1984. – **308**, No 5959. – P. 261–263.
14. Пфейфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 // Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. – Москва: Мир, 1988. – С. 72–81.
15. Маламатов А. Х., Козлов Г. В., Антипов Е. М., Микитаев М. А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах // Перспектив. материалы. – 2006. – № 5. – С. 54–58.

Государственный аграрный университет,
Днепропетровск
Институт химии высокомолекулярных
соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 12.07.2007