

07,14,17

Сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и графена в армировании полимерных нанокомпозитов

© Г.В. Козлов, И.В. Долбин[†]

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

[†] E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2020 г.

Принята к публикации 11 апреля 2020 г.

Выполнен сравнительный анализ эффективности армирования (повышения модуля упругости) полимеров углеродными нанотрубками и графеном с использованием методов фрактального анализа и теории перколяции. Показано, что такое сравнение является корректным только при одинаковой структуре указанных анизотропных нанонаполнителей в полимерной матрице. Для углеродных нанотрубок эффективность армирования сильно зависит от их геометрии, т. е. длины и наружного диаметра. При этом основную роль в армировании полимеров играют не исходные характеристики нанонаполнителя, а полученные его структуры в процессе изготовления нанокомпозитов. В технологическом аспекте углеродные нанотрубки более пригодны для получения высокомодульных нанокомпозитов, что обусловлено возможностью достаточно простой реализации их ориентации.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, графен, степень усиления, фрактальная размерность, теория перколяции.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49608.078

1. Введение

Разработка композитных материалов в настоящее время является одним из наиболее эффективных способов повышения качества полимеров и находит свое применение в наиболее инновационных областях промышленности: авиа- и автомобилестроении, космонавтике и т. п. [1,2]. В силу своей уникальной структуры и выдающихся механических, электрических, термических и оптических свойств углеродные нанотрубки (УНТ) и графены (Гр) являются основными кандидатами для использования в качестве нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов [3]. Однако, получение нанокомпозитов высокого качества часто затруднено как физикохимическими, так и технологическими причинами, к которым следует отнести изготовление этого класса наноматериалов, контроль их структуры и взаимодействия с полимерной матрицей [3]. В настоящее время технологические достижения в этой области явно опережают чисто научные результаты [4–6]. Это делает необходимым теоретический анализ реализации нанокомпозитов полимер/УНТ и полимер/Гр высокого качества, одной из составляющих которого является сравнение эффективности указанных нанонаполнителей в качестве армирующего элемента их структуры. В настоящее время существует несколько работ, представивших экспериментальное сравнение зависимостей степени усиления нанокомпозитов на основе эпоксидного полимера и полиэтилена с одинаковым содержанием углеродных нанотрубок и графена [3,7,8]. Результаты этого сравнения показали преимущество графена в этом

отношении. Однако, произвольный выбор характеристик нанонаполнителя и отсутствие теоретического анализа полученных экспериментальных результатов не позволяет сделать окончательный вывод об их эффективности. Поэтому целью настоящей работы является теоретический анализ указанной эффективности углеродных нанотрубок и графена на примере нанокомпозитов на основе полиэтилена высокой плотности, наполненных этими анизотропными нанонаполнителями [8].

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнен теоретический анализ экспериментальных данных, полученных в работе [8], для нанокомпозитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) — ПЭВП/УНТ и ПЭВП/Гр. В качестве матричного полимера использован промышленный ПЭВП марки Hostalen ACP 5831D, поставленный фирмой Lyondell Basell Industries (Франция). В качестве нанонаполнителей применялись многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с наружным диаметром 10–15 nm и средней длиной ~ 4 мкм, а также графен, полученный из природного графита по методу Хаммерса [9], состоящем в следующей процедуре. Вначале графит окислялся концентрированной серной кислотой и перманганатом калия до оксида графена, который в форме водной суспензии обрабатывался ультразвуком в течении часа для эсфолиации его листов. Графен был получен восстановлением его оксида гидратом гидразина в течение одного h при температуре 368 K [8].

Наноконпозиты ПЭВП/УНТ и ПЭВП/Гр приготовлены смешиванием компонент в расплаве на лабораторном двухшнековом смесителе марки Haake Minilab-II, производства ФРГ, в течение 10 min при температуре 463 К и скорости вращения шнека 150 turn/min. Каждая серия рассматриваемых наноконпозитов содержала 0.5, 1.0 и 3.0 mass% нанонаполнителя (УНТ или Гр). Образцы для испытаний получены горячим прессованием при температуре 463 К [8].

Испытания на растяжение образцов наноконпозитов ПЭВП/УНТ и ПЭВП/Гр выполнены на тензомере Instron 88215 на образцах в форме двойной лопатки с базовой длиной 25, шириной 5 и толщиной 2 mm при скорости ползуна 10 mm/min и температуре 295 К согласно стандарту ISO 527-3. За результат измерения принималось среднее арифметическое пяти испытаний [8].

Как упоминалось выше, в работах [3,7,8] были получены более высокие показатели для наноконпозитов ПЭВП/Гр по сравнению с ПЭВП/УНТ. Это различие было приписано более высокой удельной поверхности и большему аспектному отношению Гр по сравнению с УНТ [3,7 8]. Более того, в основу такого различия положена разная исходная топология МУНТ и Гр — если первые являются одномерным (1D-) нанонаполнителем, то второй — двумерным (2D-). Такой подход в своей основе является микромеханическим, т.е. учитывающим только характеристики исходного нанонаполнителя. Однако, в реальных полимерных наноконпозитах топология нанонаполнителя существенно изменяется, и в первую очередь этот эффект обусловлен взаимодействиями нанонаполнитель-полимерная матрица и частиц нанонаполнителя между собой. К тому же, как правило, наноконпозиты усиливаются не отдельными наночастицами, а их агрегатами [1]. Так, авторы [10] выполнили расчет фрактальной размерности МУНТ D_f для наноконпозитов полиметилметакрилат/МУНТ и обнаружили, что величина D_f изменяется в интервале 1.70–2.14 при номинальной размерности МУНТ $D_f = 1.0$, что примерно равно номинальной размерности графена $D_f = 2.0$ [1].

С учетом вышесказанного была выполнена оценка размерности D_f агрегатов МУНТ и Гр для рассматриваемых наноконпозитов согласно следующему уравнению [11]:

$$D_f = \frac{d(2D_f^m - D_f^m)}{d + 2(D_f^m - D_f^{nam})}, \quad (1)$$

где D_f^m и D_f^{nam} — размерности макромолекулярного клубка полимерной матрицы и исходной частицы нанонаполнителя ($D_f^{nam} = 1$ для УНТ и $D_f^{nam} = 2$ для Гр), соответственно, d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$). Величина D_f^m принята равной 1.60 [12].

Оценки согласно уравнению (1) показали, что для УНТ $D_f = 1.69$ и для Гр $D_f = 1.92$. Это означает, что реальные величины D_f существенно отличаются от номинальных и величина D_f для УНТ меньше, чем

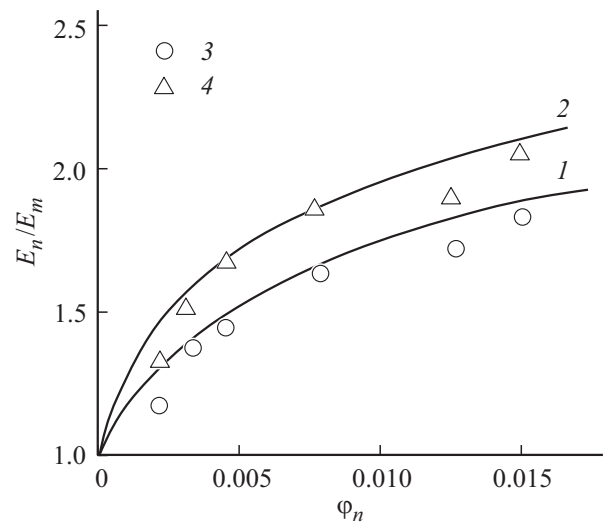


Рис. 1. Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n , рассчитанные согласно уравнениям (1) и (2) (1, 2) и полученные экспериментально (3, 4) для наноконпозитов ПЭВП/МУНТ (1, 3) и ПЭВП/Гр (2, 4).

для Гр и это обстоятельство полностью обусловлено различием исходных (номинальных) размерностей рассматриваемых нанонаполнителей. Для оценки механических свойств наноконпозитов можно использовать следующее фрактальное соотношение [13]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1D_f}, \quad (2)$$

где E_n и E_m — модули упругости наноконпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления наноконпозита), φ_n — объемное содержание нанонаполнителя.

Величину φ_n можно определить согласно следующей известной формуле [10]:

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

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность, которая для УНТ и Гр принята равной 1600 kg/m [8].

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (2) и полученных экспериментально зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$ для рассматриваемых наноконпозитов, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 7.2%). Таким образом, хотя различие реальных величин D_f и не является таким большим, как номинальных, но именно различие последних определяет реальные значения D_f и, следовательно, величины степени усиления E_n/E_m .

Отметим, что характеристики нанонаполнителей для рассматриваемых наноконпозитов выбраны довольно произвольно. Так, на свойства наноконпозитов полимер/УНТ, равно как и других полимерных наноконпозитов, решающее влияние оказывает структура нанонаполнителя в полимерной матрице, которая в случае

углеродных нанотрубок определяется их геометрией, т.е. диаметром и длиной [14]. Этот аспект можно исследовать в рамках молекулярной концепции усиления, основным соотношением которой является следующее уравнение [15]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + cD_n^m W_n^n l_{st}, \quad (4)$$

где c — коэффициент, m и n — показатели, D_n — базовый размер исходной частицы нанонаполнителя, l_{st} — длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, характеризующая ее гибкость.

Для каждого класса полимерных нанокомпозитов значения n , m и c являются константами и имеют следующие значения: для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (в общем случае полимер/1D-нанонаполнитель) $c = 0.05$, $m = 0.50$ и $n = 0.25$; для нанокомпозитов полимер/графен (в общем случае полимер/2D-нанонаполнитель) $c = 0.32$, $m = 0$ и $n = 0.50$ [15]. В уравнении (4) используются следующие единицы измерения: коэффициент c является безразмерным параметром, D_n и l_{st} даются в нанометрах (nm), W_n — в массовых процентах (mass%). Далее можно записать общее соотношение (4) отдельно применительно к нанокомпозитам полимер/УНТ и полимер/Гр соответственно

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0.05D_{CNT}^{0.5} W_n^{0.25} l_{st}, \quad (5)$$

и

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0.32W_n^{0.5} l_{st}. \quad (6)$$

Из сравнения уравнений (5) и (6) следует, что в случае одинаковых матричного полимера и содержания нанонаполнителя можно получить следующее соотношение, которое определяет диаметр углеродной нанотрубки D_{CNT}^{eq} , при котором достигается одинаковая степень усиления E_n/E_m для нанокомпозитов рассматриваемых классов

$$D_{CNT}^{eq} = (6.4W_n^{0.25}), \text{ nm}. \quad (7)$$

Уравнение (7) демонстрирует, что при малых значениях W_n порядка 1 mass%, равенство армирующих способностей углеродных нанотрубок и графена может быть достигнуто использованием УНТ небольшого диаметра (порядка 40 nm), типичного для отдельной нанотрубки [1], но при больших W_n с этой же целью необходимо использование жгутов (пучков) УНТ большого диаметра. Так, при $W_n = 50 \text{ mass\%}$ величина достигает $\sim 290 \text{ nm}$. На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (4) зависимостей $E_n/E_m(W_n)$ для нанокомпозитов ПЭВП/МУНТ и ПЭВП/Гр, которое показало их хорошее соответствие при среднем расхождении теории и эксперимента 8.1%. На этом же рисунке показана аналогичная зависимость для нанокомпозита ПЭВП/МУНТ, рассчитанная согласно уравнению (5) при условии $D_{CNT} = 50 \text{ nm}$. Как можно видеть, переход от

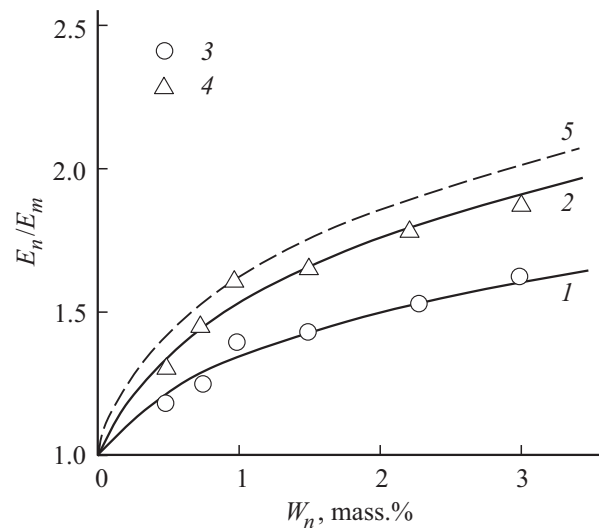


Рис. 2. Зависимости степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n , рассчитанные согласно уравнению (4) и (2) (1, 2) и полученные экспериментально (3, 4) для нанокомпозитов ПЭВП/МУНТ (1, 3) и ПЭВП/Гр (2, 4). Кривая 5 — теоретическая зависимость $E_n/E_m(W_n)$, рассчитанная согласно уравнению (5) при гипотетическом условии $D_{CNT} = 50 \text{ nm}$.

МУНТ диаметром 15 nm к МУНТ диаметром 50 nm дает возможность получить усиление МУНТ более эффективное, чем в случае графена. Отметим, что современные методы создания высокомолекулярных нанокомпозитов полимер/УНТ предполагают получение именно таких жгутов УНТ при больших W_n [3–6].

Наиболее строго предложенная трактовка выражена в работе [16], где предложено следующее уравнение

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n, \quad (8)$$

которое показано корректным для трех основных классов полимерных нанокомпозитов: дисперсно-наполненных (0D-нанонаполнитель), полимер/углеродные нанотрубки (1D-нанонаполнитель) и полимер/графен или полимер/органоглина (2D-нанонаполнитель).

И в заключение отметим важное различие в технологии применения углеродных нанотрубок и графена. В силу одномерной природы исходных нанотрубок они могут легко ориентироваться и формировать жгуты (ленты), для чего существует ряд способов [3], а важность этого аспекта показана выше. На примере нанокомпозитов бисмалеимид/УНТ экспериментально продемонстрировано, что деформация жгутов УНТ (вытяжка) от 0 до 12% дает увеличение модуля упругости этих нанокомпозитов от 118 до 293 GPa, т.е. примерно в 2.5 раза, причем последняя величина E_n соответствует этому показателю для стали. В то же время аналогичная ориентация гибких листов графена оказалась достаточно проблематичной [3].

3. Заключение

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что для создания высокомодульных и высокопрочных нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки и полимер/графен важны не исходные характеристики нанонаполнителя, а формирование его структуры в полимерной матрице нанокомпозита. Сравнить нанокомпозиты полимер/углеродные нанотрубки и полимер/графен корректно только при одинаковой структуре нанонаполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью D_f . Различие между рассматриваемыми нанонаполнителями состоит только в технологических аспектах создания такой структуры. В этом отношении преимущество имеют углеродные нанотрубки, которые в силу своей одномерной исходной структуры гораздо легче поддаются действию ориентационных технологий по сравнению с графеном.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.W. Schaefer, R.S. Justice. *Macromol.* **40**, 8501 (2007).
- [2] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko. *Macromol.* **43**, 6515 (2010).
- [3] X. Sun, H. Sun, H. Li, H. Peng. *Adv. Mater.* **25**, 5153 (2013).
- [4] Q.F. Cheng, J.P. Wang, J.J. Wen, C.H. Liu, K.L. Jiang, Q.Q. Li, S.S. Fan. *Carbon* **48**, 260 (2010).
- [5] K. Kobashi, H. Nishino, T. Yamada, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata. *Carbon* **49**, 5090 (2011).
- [6] X. Wang, Z.Z. Yong, Q.W. Li, P.D. Bradford, W. Liu, D.S. Tucker, W. Cai, H. Wang, F.G. Yuan, Y.T. Zhu. *Mater. Res. Lett.* **1**, 19 (2013).
- [7] M. Martin-Gallego, M.M. Bernal, M. Hernandez, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado. *Eur. Polymer J.* **49**, 1347 (2013).
- [8] M. El Achaby, A. Qaiss. *Mater. Des.* **44**, 81 (2013).
- [9] W.S. Hummers, R.E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [10] Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Зав. лаборатория. Диагностика материалов* **85**, 43 (2019).
- [11] H.G.E. Hentschel, J.M. Deutch. *Phys. Rev. A* **29**, 1609 (1984).
- [12] G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, G.E. Zaikov. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. Apple Academic Press, Toronto, New Jersey (2014). 316 p.
- [13] L.B. Atlukhanova, G.V. Kozlov, I.V. Dolbin. *Inorganic Mater.: Appl. Res.* **11**, 188 (2020).
- [14] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. *ДАН* **462**, 41 (2015).
- [15] Г.В. Козлов, И.В. Долбин. *Вестн. машиностроения* **3**, 77 (2019).
- [16] Г.В. Козлов, П.Г. Ризванова, И.В. Долбин, Г.М. Магомедов. *Изв. вузов. Физика* **62**, 112 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская