

## 06 Зависимость функциональных характеристик полимерных композитов от диаметра армирующих углеродных нанотрубок

© Н.Г. Чеченин<sup>1,2</sup>, В.А. Кобзев<sup>1,2</sup>, С.С. Авторин<sup>1,2</sup>, Е.А. Воробьева<sup>1</sup>, А.В. Макунин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
E-mail: chechenin@sinp.msu.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2025 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2025 г.

Принято к публикации 22 апреля 2025 г.

Предложена модель, поясняющая зависимость функциональных характеристик полимерных композитов, усиленных углеродными нанотрубками, от их радиуса. Показано, что функциональные характеристики композита снижаются обратно пропорционально радиусу трубок.

**Ключевые слова:** полимерные нанокompозиты, углеродные нанотрубки, упругопрочностные свойства.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.14.60768.20305

Установлено, что, обладая высокими физико-химическими характеристиками, углеродные нанотрубки (УНТ) могут транслировать их в полимерную матрицу при использовании УНТ в качестве наполнителей [1,2]. В частности, УНТ способны улучшать упругопрочностные свойства (предел упругости, прочность, ударную вязкость, твердость [2–6]). Наши предыдущие исследования показали, что при определенных концентрациях армирующих УНТ сопротивление ударному воздействию существенно возрастает [7,8]. УНТ способны эффективно взаимодействовать с полимерной матрицей и препятствуют развитию трещин [9–12]. Значительного эффекта в усилении механических характеристик полимерного композита (ПК) можно добиться даже при малых добавках УНТ. Так, в работе [13] увеличения прочности на разрыв полимерного композита на 35 % добились при увеличении концентрации многостенных УНТ (МУНТ) от 0.1 до 0.5 mass% (до  $84 \pm 2$  МПа при значении  $66 \pm 3$  МПа для немодифицированного полимера). Максимального значения  $90 \pm 4$  МПа прочность на разрыв достигала для эпоксидной композиции с добавлением фторированных УНТ. Модуль Юнга для композита с добавкой 0.1 mass% фторированных УНТ также достигал максимального среди всех исследованных композитов значения  $1644 \pm 8$  МПа, превышая значение для композита без добавок на 30 %. Авторы работы [13] пришли к выводу, что оптимальная степень наполнения находится около значения 0.1 mass%, при котором наблюдается одновременный рост упругопрочностных характеристик: модулей упругости при сжатии и растяжении, прочности при сжатии и ударной вязкости. В ряде других работ значительный рост параметров механических характеристик наблюдался с увеличением концентрации УНТ до существенно больших значений [14,15]. В работе [7] мы регистрировали наиболее высокую стойкость к удару маятникового копра (ударную вязкость) в диапазоне

концентраций УНТ 2.5–3.9 mass% в ПК–УНТ, а в [8] мы наблюдали рост поглощения кинетической энергии индентора в ПК–УНТ при ударе со скоростью 100–115 м/с в диапазоне концентраций УНТ от 0 до 10 mass% с максимумом поглощения около 7 mass%.

Обращает на себя внимание разброс оптимальных значений концентрации УНТ в полимерных нанокompозитах (ПНК), наблюдаемый при сопоставлении данных различных публикаций [16]. Так, прочностные характеристики, например прочность на разрыв (ПнР), ПНК, усиленных УНТ, достигают максимальных значений либо при концентрациях УНТ в несколько массовых процентов [5,17,18], либо при концентрациях в доли процентов в ряде других работ [4,19,20].

Причины такого расхождения не обсуждали, относя его к различиям в свойствах полимерной матрицы и различным технологиям синтеза УНТ-полимерных композитов.

В настоящей работе предпринята попытка объяснить разброс параметров механических свойств полимерных УНТ-нанокompозитов свойствами собственно нанотрубок. Мы анализируем, как многостенность идеальных МУНТ может повлиять на их функциональную активность, понимаемую в широком смысле слова. В нашем случае функциональная активность — это прежде всего активность взаимодействия МУНТ с полимерной матрицей в средах ПНК–УНТ.

Обозначим активность одиночной  $n$ -слойной МУНТ как  $A_n$  и предположим, что эта активность пропорциональна площади  $S_n$  периферийной стенки МУНТ, в то время как внутренние слои трубки не взаимодействуют с внешней средой, т. е.

$$A_n = f_n S_n, \quad (1)$$

где  $f_n$  — коэффициент активности, учитывающий помимо всего прочего концентрацию различных структурных

дефектов на поверхности МУНТ. Площадь боковой поверхности определяется числом слоев  $n$ :

$$S_n = 2\pi r_n l = 2\pi(r_1 + d(n-1))l, \quad (2)$$

где  $r_1, r_n$  — внутренний и внешний радиусы МУНТ соответственно ( $r_1$  может варьироваться от 0.3 до 10 nm),  $d$  (0.355 nm) — межслойное расстояние,  $l$  — длина трубки.

Функциональность композитов, обогащенных УНТ, зависит не только от свойств полимерной матрицы и технологических приемов, но и от концентрации и свойств УНТ-наполнителя.

Активность МУНТ в полимерной матрице  $A_{n@PNC}$  можно выразить как произведение активности  $A_n$  и числа  $P_{n@PNC}$  единичных МУНТ в композите

$$A_{n@PNC} = A_n P_{n@PNC}. \quad (3)$$

$P_{n@PNC}$  можно вычислить исходя из концентрации  $n$ -МУНТ в ПНК ( $C_n$ ):

$$P_{n@PNC} = C_n \frac{M_{PNC}}{M_n}, \quad (4)$$

где  $M_{PNC}$  — масса ПНК, а масса единичной МУНТ ( $M_n$ ) может быть оценена как масса всех ионов углерода, составляющих МУНТ. Число атомов углерода в  $i$ -м слое МУНТ ( $N_{Ci}$ ) определяется площадью поверхности этого слоя и плотностью атомов углерода в слое ( $N_{Cg}$ ):

$$N_{Ci} = 2\pi r_i l N_{Cg} = 2\pi(r_1 + (i-1)d)l N_{Cg}. \quad (5)$$

Можем предположить, что плотность атомов  $C$  в слое МУНТ соответствует плотности в базовой графитовой (графеновой) плоскости (два атома на площадь шестиугольника  $(3\sqrt{3}/2)S^2 = 0.0523 \text{ nm}^2$ , где  $S = 0.142 \text{ nm}$  — длина связи  $C-C$  в шестиугольнике):

$$N_{Cg} = \frac{2}{0.0523} = 38.24 \text{ at. C/nm}^2. \quad (6)$$

Из (5), (6) получаем массу единичной  $n$ -слоевой МУНТ

$$M_n = 2\pi \left( r_1 + (n-1) \frac{d}{2} \right) n l N_{Cg} M_C, \quad (7)$$

где  $M_C \approx 1.99 \cdot 10^{-23} \text{ g}$  — масса атома углерода. Исходя из (1)–(7) получаем оценку активности МУНТ в полимерной матрице

$$\begin{aligned} A_{n@PNC} &= f_n [2\pi(r_1 + (n-1)d)l N_{Cg}] \left[ C_n \frac{M_{PNC}}{M_n} \right] \\ &= f_n [2\pi(r_1 + (n-1)d)l N_{Cg}] \\ &\times \left[ C_n \frac{M_{PNC}}{[2\pi(r_1 + (n-1)\frac{d}{2})n l N_{Cg} M_C]} \right] \\ &= f_n [(r_1 + (n-1)d)] \left[ C_n \frac{M_{PNC}}{(r_1 + (n-1)\frac{d}{2})n M_C} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

или

$$A_{n@PNC} \left[ \frac{n M_C}{f_n C_n M_{PNC}} \right] = 1 + (n-1) \frac{d}{2r_1 + (n-1)d}. \quad (9)$$

Если  $n \gg 1$  и  $nd \gg r_1$ , то

$$A_{n@PNC} \approx f_n C_n \frac{M_{PNC}}{n M_C}. \quad (10)$$

Отсюда видно, что активность МУНТ в композитах падает обратно пропорционально числу слоев в трубке. Наряду с вариацией режимов синтеза ПНК этот фактор может влиять на расхождение наблюдаемых свойств ПНК, например ударной стойкости, в различных публикациях на эту тему.

Из (9) получаем для одностенных УНТ (ОУНТ) ( $n = 1$ )

$$A_{1@PNC} = f_1 C_1 \frac{M_{PNC}}{M_C}, \quad (11)$$

а для двустенных УНТ (ДУНТ) ( $n = 2$ )

$$A_{2@PNC} = f_2 C_2 \left( 1 + \frac{d}{2r_1 + d} \right) (M_{PNC}/2M_C). \quad (12)$$

В достаточно хорошем приближении можно считать, что коэффициент активности УНТ не меняется с увеличением числа слоев, т.е.  $f_1 = f_2 = \dots = f_n$ . Тогда при одинаковой концентрации УНТ ( $C_1 = C_2 = \dots = C_n$ ) получаем

$$A_{2@PNC} = A_{1@PNC} \left( 1 + \frac{d}{2r_1 + d} \right) / 2 \quad (13)$$

и

$$A_{n@PNC} = A_{1@PNC} \left( 1 + \frac{(n-1)d}{2r_1 + (n-1)d} \right) / n. \quad (14)$$

В работе [19] было исследовано влияние концентрации и типа наночастиц примеси на механические свойства нанокompозитов. В частности, было исследовано влияние ОУНТ, ДУНТ и МУНТ с концентрациями 0.1, 0.3 и 0.5 mass% на ПнР. Получено, что при концентрации УНТ 0.3 mass% по сравнению с ПнР для полимерного материала без УНТ в ОУНТ ПнР возрастает на 44%, в ДУНТ — на 37.4%, в МУНТ — на 35.9%. Эти значения прироста ПнР соответствуют активностям  $A_{1@PNC}$ ,  $A_{2@PNC}$  и  $A_{n@PNC}$ .

Далее, сопоставляя отношение  $A_{2@PNC}/A_{1@PNC}$  с использованием (11) и (13), получаем

$$\frac{A_{2@PNC}}{A_{1@PNC}} = \frac{1 + \frac{d}{2r_1 + d}}{2} = 0.85, \quad (15)$$

что совпадает с экспериментальным отношением прироста ПнР для ДУНТ и ОУНТ  $37.4/44 = 0.85$ .

С использованием межслойного расстояния  $d = 0.355 \text{ nm}$  из (15) получаем оценку внутреннего радиуса ДУНТ  $r_1 \approx 0.43 \text{ nm}$ , что является вполне разумной величиной [1,2].

Аналогичным образом, приравнивая отношение

$$\frac{A_{n@PNC}}{A_{1@PNC}} = \left( \frac{1 + (n-1)d}{2r_1 + (n-1)d} \right) / n$$

к отношению прироста ПнР для МУНТ и ОУНТ  $35.9/44 = 0.816$ , можем оценить число слоев в МУНТ как  $n \approx 4$ . При этом предполагалось, что внутренние радиусы МУНТ и ОУНТ одинаковы, что, строго говоря, необязательно. Понятно, что изложенные здесь оценки базируются на модели идеальной структуры композита, не учитывающей присутствия дефектов в УНТ. Таким образом, полученные численные оценки внутреннего радиуса ДУНТ и числа слоев МУНТ весьма приближительны.

Добавление УНТ в матрицу полимера на основе эпоксидных смол является эффективным способом усиления функциональных свойств композитных материалов. Малые добавки УНТ позволяют улучшить свойства композитов, избегая увеличения массы и толщины образца, что чрезвычайно важно для практического применения данных материалов. Однако наблюдается разброс в характеристиках при одной и той же концентрации УНТ в композите. В настоящей работе мы показали, что помимо различий свойств полимерной матрицы и технологических различий при формировании композита значительная роль в свойствах конечного композита принадлежит диаметру УНТ. Частный вывод из приведенного выше рассмотрения — функциональность многостенных трубок и, следовательно, функциональные характеристики композита снижаются обратно пропорционально радиусу МУНТ.

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] П.Н. Дьячков, *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения* (Бином. Лаб. знаний, М., 2006).
- [2] А.В. Елецкий, УФН, **177** (3), 233 (2007). DOI: 10.3367/UFNr.0177.200703a.0233 [A.V. Eletskaa, Phys. Usp., **50**, 225 (2007). DOI: 10.1070/PU2007v050n03ABEH 006188].
- [3] S. Zangana, J. Epaarachchi, W. Ferdous, J. Leng, Int. J. Impact Eng., **137**, 103430 (2020). DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2019.103430
- [4] А.Ю. Крюков, А.В. Шумянцев, К.А. Потапова, А.Н. Морозов, А.В. Десятов, Успехи в химии и химической технологии, **34** (4), 31 (2020).
- [5] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, R.C. Haddon, Appl. Phys. Lett., **75** (9), 1329 (1999). DOI: 10.1063/1.124683
- [6] M. Mirik, Ş. Ekinici, M. Tasyurek, J. Chem. Eng. Chem. Res., **2** (9), 799 (2015). DOI: 10.18178/ijmmm.2016.4.4.265
- [7] V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin, Mater. Today Proc., **5** (12), 26096 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.036
- [8] В.А. Кобзев, Н.Г. Чеченин, С.С. Авторин, Е.А. Воробьева, А.В. Макунин, ЖТФ, **94** (8), 1341 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58562.304-23 [V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, S.C. Avtorin, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin, Tech. Phys., **69** (8), 1241 (2024). DOI: 10.61011/TP.2024.08.59012.304-23].
- [9] R. Rafice, R.M. Moghadam, Comput. Mater. Sci., **63**, 261 (2012). DOI: 10.1016/j.commat.2012.06.010
- [10] L. Sun, R.F. Gibson, F. Gordaninejad, Compos. Sci. Technol., **69** (14), 2392 (2009). DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.06.020
- [11] S. Laurenzi, R. Pastore, G. Giannini, M. Marchetti, Compos. Struct., **99**, 62 (2013). DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.12.002
- [12] J. Liu, Y. Ye, X. Xie, X. Zhou, Polymers, **14**, 3137 (2022). DOI: 10.3390/polym14153137
- [13] А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева, Л.Н. Харитонова, А.Н. Блохин, Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина, А.В. Максимкин, Д.И. Чуков, В.В. Чердынцев, Современные проблемы науки и образования, № 2 (2014). <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620>
- [14] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.-D. Zhang, Macromolecules, **37** (19), 7214 (2004). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma049132t>
- [15] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon, **44**, 1624 (2006). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.038
- [16] M. Choudhary, A. Sharma, S.A. Raj, M.Th.H. Sultan, D. Hui, A.U. Md Shah, Nanotechnol. Rev., **11**, 2632 (2022). DOI: 10.1515/ntrev-2022-0146
- [17] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, Appl. Phys. Lett., **73** (26), 3842 (1998). DOI: 10.1063/1.122911
- [18] A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, Compos. Sci. Technol., **62** (15), 1993 (2002). DOI: 10.1016/S0266-3538(02)00129-X
- [19] S.M. Aldousari, H.S. Hedia, F.W.H. Al Thobiani, N. Fouada, Mater. Testing, **60** (6), 639 (2018). DOI: 10.3139/120.111199
- [20] И.А. Зайцев, А.Н. Блохин, Материаловедение. Энергетика, **27** (1), 74 (2021). DOI: 10.18721/JEST.27106