

# Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки

## The application of modified mixture rule for description of modulus of elasticity of nanocomposites poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes

Л.Б. АТЛУХАНОВА<sup>1</sup>, Г.В. КОЗЛОВ<sup>2</sup>, И.В. ДОЛБИН<sup>2</sup>

L.B. ATLUKHANOVA<sup>1</sup>, G.V. KOZLOV<sup>2</sup>, I.V. DOLBIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный медицинский университет», г. Махачкала, РД, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, КБР, Россия

<sup>1</sup> Dagestan State Medical University, Makhachkala, RD, Russian Federation

<sup>2</sup> Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, KBR, Russian Federation

i\_dolbin@mail.ru

Показано, что простое правило смесей корректно описывает модуль упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, если используются не номинальные, а реальные характеристики нанонаполнителя. Указанные характеристики определяются структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Основной вклад в жесткость нанокомпозитов вносит фактор эффективной длины (аспектного отношения) углеродных нанотрубок.

**Ключевые слова:** нанокомпозит, углеродные нанотрубки, правило смесей, ориентация, эффективная длина, степень усиления

It is shown that the simple rule of mixtures describes correctly the elastic modulus of polymer/carbon nanotubes nanocomposites, if the real characteristics of the nanofill are used instead of the nominal ones. These characteristics are determined by the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix. The factor of effective length (aspect ratio) of carbon nanotubes pays the main contribution to nanocomposites stiffness.

**Keywords:** nanocomposite, carbon nanotubes, mixtures rule, orientation, effective length, reinforcement degree

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-33-35

### Введение

Одной из наиболее широко применяемых моделей для описания модуля упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является модифицированное правило смесей [1]:

$$E_n = (\eta_0 E_{\text{УНТ}} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (1)$$

где  $E_n$ ,  $E_{\text{УНТ}}$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита, углеродных нанотрубок и матричного полимера, соответственно,  $\eta_0$  – фактор эффективности углеродных нанотрубок,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

В общем случае считается, что фактор  $\eta_0$  является произведением двух параметров:  $\eta_{\text{ор}}$  и  $\eta_{\text{л}}$ , которые отражают влияние ориентации и длины углеродных нанотрубок, соответственно [2]. Как правило, степень влияния указанных факторов достаточно трудно разделить [2], хотя было показано, что для пленочных образцов нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки величина  $\eta_{\text{ор}}$  близка к 0,38, и затем обычно принимается  $\eta_0 \approx \eta_{\text{ор}} = 0,38$  [3]. Исходя из сказанного выше, уравнение (1) предполагает, что  $E_n$  должен быть линейной функцией  $\varphi_n$ . Однако в настоящее время хорошо известно [2], что при малых содержаниях углеродных нанотрубок ( $\varphi_n < 0,01$ ) зависимость  $E_n(\varphi_n)$  имеет экстремальный характер, что не согласуется со стандартным правилом смесей или уравнением (1). Шеффер и др. [4] предположили, что величина  $E_n$  контролируется структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита. Однако авторы [4] не привели каких-либо доказательств в пользу своего предположения и не дали количественной идентификации предполагаемой структуры углеродных нанотрубок.

Исследование структурного состояния углеродных нанотрубок в разных средах (растворах, суспензиях, полимерных матрицах) с помощью современных экспериментальных методов (рассеяния

рентгеновских лучей в ультрамалых углах, рассеяния нейтронов и т.п.) обнаружило, что для этого класса нанонаполнителей характерно образование кластеров (кольцеобразных формирований), которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [4–6]. Это обстоятельство позволяет использовать для описания структуры и свойств таких кластеров хорошо развитые и апробированные методы физической химии полимеров, включая фрактальную физическую химию [7].

Исходя из сказанного выше, целью настоящего сообщения является количественная трактовка структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита и ее влияния на модуль упругости этих наноматериалов в рамках модифицированного правила смесей на примере нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки [2].

### Эксперимент

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр  $16,6 \pm 3,9$  нм и длину  $1,20 \pm 0,6$  мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в исследуемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0,065–1,30 масс.% [2].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером  $10 \times 2,5$  мм [2].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации  $\sim 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> [2].

## Результаты и обсуждение

В первом приближении структуру кластеров (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок можно охарактеризовать их радиусом  $R_{УНТ}$ , который определяется с помощью уравнения [8]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11[158\phi_H(R_{УНТ}^2 - 0,022)]^{1,7}, \quad (2)$$

где отношение  $E_H/E_M$  принято называть степенью усиления нанокомпозита, величина  $\phi_H$  принята по данным работы [2], а значения  $R_{УНТ}$  получены в микрометрах.

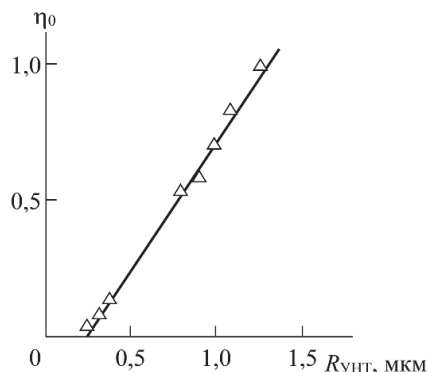


Рис. 1. Зависимость фактора эффективности углеродных нанотрубок  $\eta_0$  от радиуса их кластеров  $R_{УНТ}$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

На рис. 1 приведена зависимость фактора эффективности  $\eta_0$ , рассчитанного согласно уравнению (1) при условии  $E_{УНТ} = 800$  ГПа и  $E_M = 0,7$  ГПа [2], от величины  $R_{УНТ}$ . Как можно видеть, повышение  $R_{УНТ}$  приводит к линейному росту  $\eta_0$  практически во всем интервале его вариации ( $\eta_0 = 0-1$  [1]), что аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\eta_0 = 0,88(R_{УНТ} - 0,19), \quad (3)$$

где  $R_{УНТ}$  вновь дается в мкм.

По очевидным причинам величина  $R_{УНТ}$  не может принимать нулевые значения, и условие  $\eta_0 = 0$  достигается при  $R_{УНТ} = 0,190$  мкм, который соответствует критическому значению  $R_{УНТ}^{кр}$  для начала образования «замкнутых» кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок согласно критерию [9]:

$$R_{УНТ}^{кр} = \frac{L_{УНТ}}{2\pi}, \quad (4)$$

где  $L_{УНТ}$  – длина углеродной нанотрубки.

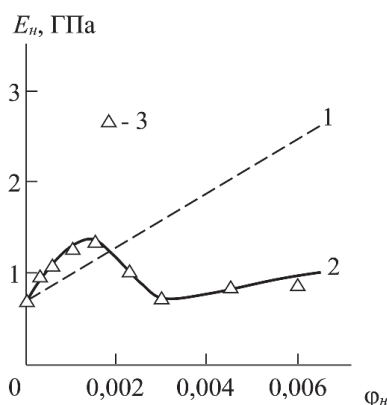


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно модифицированному правилу смесей при  $\eta_0 = 0,38 = \text{const}$  (1) и определении  $\eta_0$  согласно формуле (3) (2) и полученных экспериментально (3) зависимостей модуля упругости  $E_H$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\phi_H$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

На рис. 2 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанных теоретически согласно уравнению (1) при двух условиях  $\eta_0 = \text{const} = 0,38$  [1] и  $\eta_0 = \text{variant}$  согласно формуле (3) зависимостей  $E_H(\phi_H)$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Как следует из этого сравнения, первый вариант расчета  $E_H$  по уравнению (1), т.е.  $\eta_0 = \text{const}$ , не соответствует экспериментальным данным ни качественно (не отражает экстремального характера зависимости), ни количественно, тогда как введение переменного фактора эффективности  $\eta_0$ , который является функцией структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице, дает хорошее соответствие те-

ории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~5%). Следовательно, данные рис. 1 подтверждают два важных постулата: зависимость модуля упругости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице и корректность моделирования указанной структуры как кольцеобразных формирований.

Рассмотрим физические основы зависимости  $E_H(R_{УНТ})$  в рамках модифицированного правила смесей. Как отмечалось выше, фактор эффективности  $\eta_0$  можно представить как произведение [2]:

$$\eta_0 = \eta_{ор} \eta_L, \quad (5)$$

где  $\eta_{ор}$  и  $\eta_L$  – факторы, отражающие влияние ориентации и эффективной длины углеродных нанотрубок.

Величину  $\eta_{ор}$  следует принять постоянной и равной ~0,38 или 3/8 [1, 2]. При моделировании кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков справедливо следующее соотношение [10]:

$$R_{УНТ}^2 = \frac{L_{УНТ}A}{6}, \quad (6)$$

где  $A$  – длина «участка жесткости» кольцеобразного формирования нанотрубок, который является аналогом сегмента Куна в случае макромолекулярных клубков.

На рис. 3 приведена зависимость фактора эффективности длины  $\eta_L$ , рассчитанного согласно уравнениям (1) и (5) при условии  $\eta_0 = 0,38$ , от длины «участка жесткости»  $A$  для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и следовало ожидать, наблюдается линейный рост  $\eta_L$  по мере повышения  $A$ , что аналитически можно выразить следующим простым уравнением:

$$\eta_L = 0,35A, \quad (7)$$

где величина  $A$  дается в мкм.

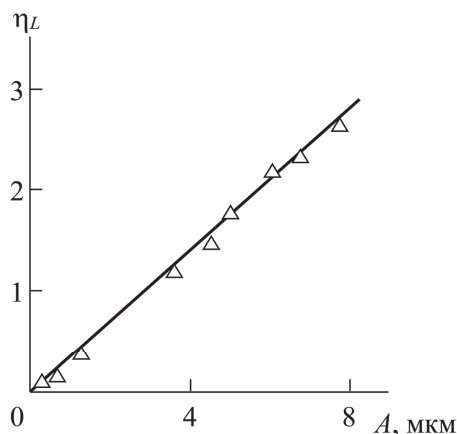


Рис. 3. Зависимость фактора эффективности длины  $\eta_L$  от длины «участка жесткости»  $A$  кластеров углеродных нанотрубок для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

Данные рис. 3 демонстрируют сильное влияние фактора  $\eta_L$ , который имеет очень большую вариацию 0,20–7,81 мкм, в силу его квадратичной зависимости от  $R_{УНТ}$  (уравнение (6)).

## Выводы

Следовательно, результаты настоящего сообщения показали применимость модифицированного правила смесей для описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с малым содержанием нанонаполнителя. Корректное описание в рамках правила смесей возможно только при учете реальной структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Основной вклад в изменение модуля упругости нанокомпозитов вносит фактор эффективности длины, характеризующий реальную степень анизотропии нанонаполнителя.

## Литература

1. 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. V. 47. №23. P. 8556–8561.

2. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // *Adv. Func. Mater.* 2006. V. 16. №12. P. 1608–1614.
  3. Shaffer M.S.P., Windle A.H. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. №11. P. 937–941.
  4. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4. №10. P. 2071–2079.
  5. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. №24. P. 8501–8517.
  6. Justice R.S., Wang D.H., Tan L.-S., Schaefer D.W. Simplified tube form factor for analysis of small-angle scattering data from carbon nanotube filled systems // *J. Appl. Crystallography*. 2007. V. 40. №4. P. 588–592.
  7. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.
  8. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. The effect of the ultrasound treatment on the structure of carbon nanotubes in polymer nanocomposites // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. V. 7. №3. P. 434–436.
  9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Description of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotube nanocomposites in the framework of percolation models // *Physics of the Solid State*. 2015. V. 57. №5. P. 974–977.
  10. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Modeling of carbon nanotubes (nanofibers) as macromolecular coils // *Russian Physics J.* 2015. V. 58. №8. P. 3–7.
- 
-