

# СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЧНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

А.К. Микитаев, Г.В. Козлов\*

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Россия

\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru

**Аннотация.** Рассмотрена количественная структурная модель прочности нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Показано, что структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице оказывает определяющее влияние на механические свойства этих наноматериалов. Достижение критических структурных точек (порога перколяции углеродных нанотрубок, критического радиуса их «замкнутых» кольцеобразных структур) определяет существенное снижение прочности.

## 1. Введение

Для полимерных нанокomпозитов с очень малым содержанием углеродных нанотрубок наблюдается экстремальное изменение свойств, в том числе прочности [1]. Для описания этой зависимости авторы [1] использовали ряд моделей, трактующих прочность нанокomпозитов. В любом случае эти модели учитывают геометрию углеродных нанотрубок, прочность межфазных слоев и относительную объемную долю нанонаполнителя. Однако точные количественные методы оценки указанных характеристик в этих моделях отсутствуют. Так, оценки прочности межфазных слоев дали величину в интервале 0-203 МПа. По существу, единственным точно установленным экспериментальным фактом является разрушение нанокomпозитов по полимерной матрице, а не по межфазным границам, а это означает, что прочность межфазных границ выше, чем полимерной матрицы. Исходя из этих данных, целью настоящей работы является количественная оценка прочности нанокomпозитов на основе расчета указанных выше необходимых характеристик.

## 2. Эксперимент

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

Нанокomпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризацией *in situ*. Пленки нанокomпозитов толщиной 0,075 мм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использованы образцы в виде полос размерами  $10 \times 2,5$  мм [1].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов



Поэтому в дальнейшем в качестве  $l$  будет использована величина  $R_{\text{CNT}}$ , которую можно определить с помощью формулы [4]:

$$b_{\alpha} = 56(R_{\text{CNT}}^2 - 0,022), \quad (5)$$

где  $R_{\text{CNT}}$  дается в мкм, а безразмерный параметр  $b_{\alpha}$ , характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель, может быть оценен с помощью уравнения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_{\alpha}\varphi_n)^{1,7}, \quad (6)$$

где  $c$  – постоянный коэффициент, равный  $\sim 2,8$  для углеродных нанотрубок [2].

И, наконец, прочность межфазных слоев на сдвиг  $\tau_{if}$  можно определить следующим образом [5]:

$$\tau_{if} = 100 - 11,5 \ln S_c^{fr}, \text{ МПа}, \quad (7)$$

где  $S_c^{fr}$  – площадь контакта полимерная матрица-нанонаполнитель, определяемая в рамках фрактального анализа согласно уравнению [6]:

$$S_c^{fr} = r_{\text{CNT}}^{d_n} a^{2-d_n}, \quad (8)$$

где  $d_n$  – размерность поверхности углеродных нанотрубок,  $a$  – линейный масштаб фрактального поведения системы, принимаемый равным  $0,2 r_{\text{CNT}}$  [5].

Расчет размерности  $d_n$  выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась удельная поверхность МУНТ  $S_u$  согласно формуле [7]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_{\text{CNT}}}, \quad (9)$$

где  $D_{\text{CNT}}$  – диаметр углеродной нанотрубки.

Далее можно определить размерность  $d_n$  с помощью уравнения [2]:

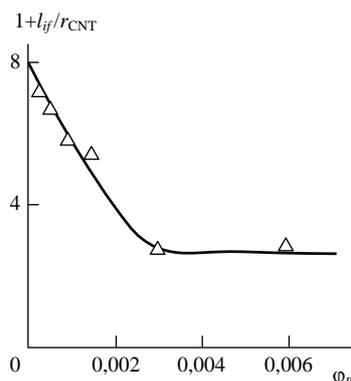
$$S_u = 1000(r_{\text{CNT}})^{d_n-d}, \quad (10)$$

где  $S_u$  дается в  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $r_{\text{CNT}}$  – в нм, а  $d$  является размерностью евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ).

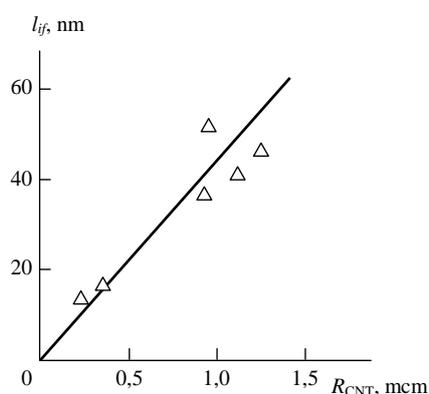
Оценки согласно уравнениям (7)-(10) показали, что величина  $\tau_{if}=36,3$  МПа для рассматриваемых нанокомпозитов, что гораздо больше прочности полимерной матрицы  $\sigma_f^m=8,0$  МПа, как и следовало ожидать [1].

Теперь, используя геометрическую характеристику МУНТ  $r_{\text{CNT}}$ , экспериментальное значение  $\sigma_f^m$  и рассчитанные указанным образом параметры  $l_{if}$ ,  $\varphi_n$ ,  $R_{\text{CNT}}=l$  и  $\tau_{if}$ , можно выполнить теоретический расчет прочности нанокомпозитов ПММА/МУНТ  $\sigma_f^n$  согласно уравнению (1). Сравнение полученных экспериментально и рассчитанных теоретически зависимостей  $\sigma_f^n(\varphi_n)$  для рассматриваемых нанокомпозитов приведено на рис. 1. Как следует из данных этого рисунка, получено хорошее как качественное (предложенная модель адекватно описывает экстремальную





**Рис. 3.** Зависимость параметра  $(1 + l_{if}/r_{CNT})$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\phi_n$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.



**Рис. 4.** Зависимость толщины межфазного слоя  $l_{if}$  от радиуса кольцеобразных структур нанонаполнителя  $R_{CNT}$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ.

Действительно, оценки согласно уравнению (5) показывают снижение  $R_{CNT}$  от 932 нм при  $\phi_n=0,0015$  до 202 нм при  $\phi_n=0,0030$ . Как показано в работе [9], снижение механических характеристик нанокомпозитов ПММА/МУНТ обусловлено агрегацией нанонаполнителя, которая выражается как в достижении порога перколяции МУНТ, так и в формировании ними «замкнутых» кольцеобразных структур. Величину порога перколяции  $\phi_c$  можно оценить следующим образом [10]:

$$\phi_c = \frac{\pi}{12} \left( \frac{D_{CNT}}{2R_{CNT}} \right). \quad (11)$$

При  $R_{CNT}=932$  нм при  $\phi_n=0,0015$  уравнение (11) дает  $\phi_c=0,0023$ , что хорошо согласуется с величиной  $\phi_n$ , при которой наблюдается минимальная прочность рассматриваемых нанокомпозитов (рис. 1). Критический радиус кольцеобразных структур МУНТ  $R_{CNT}^{cr}$ , при достижении которого формируются «замкнутые» или «истинные» кольцеобразные структуры, определяется из геометрических соотношений [9]:

$$R_{CNT}^{cr} = \frac{L_{CNT}}{2\pi}. \quad (12)$$

Величина  $R_{CNT}^{cr}$  для рассматриваемых нанокомпозитов равна 240 нм, что также хорошо согласуется с оценкой  $R_{CNT}=202$  нм при  $\phi_n=0,0030$  согласно уравнению (5).

Вышеприведенные оценки указывают, что основным фактором, определяющим снижение прочности (а также степени усиления [9, 11]) нанокompозитов ПММА/МУНТ является структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита, которую можно характеризовать либо ее радиусом [9], либо фрактальной размерностью [11]. При достижении порога перколяции  $\phi_c$  углеродных нанотрубок либо критического радиуса  $R_{CNT}^{cr}$  их кольцеобразных структур наблюдается резкий спад механических характеристик указанных нанокompозитов, который определяется прекращением действия в этой критической точке как функционализации углеродных нанотрубок [9], так и обработки ультразвуком [12]. Поэтому для реализации максимальной прочности нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки применяются методы, позволяющие максимально возможное распрямление нанотрубок, т.е. реализацию максимально возможного радиуса их кольцеобразных структур [13, 14].

#### 4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная модель, позволяющая количественное определение всех характеристик, необходимых для оценки и прогнозирования прочности нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Полученное хорошее соответствие теоретических оценок и экспериментальных данных подтверждают корректность указанной модели. Основным фактором, контролирующим механические свойства, является структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита. При достижении критических структурных точек, а именно, порога перколяции углеродных нанотрубок или формирования ими «замкнутых» или «истинных» кольцеобразных структур наблюдается снижение механических свойств нанокompозитов.

#### Литература

- [1] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
- [2] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).
- [3] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules*. **40** (2007) 8501.
- [4] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, З.М. Жирикова, В.З. Алоев, Ю.Н. Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций* **18** (2012) 131.
- [5] Х.Ш. Яхьяева, Г.В. Козлов, Г.М. Магомедов, Г.Е. Заиков // *Энциклопедия инженера-химика* **10** (2012) 11.
- [6] H. Van Damme, P. Levitz, F. Bergaya, J.F. Alcover, L. Gatinеau, J.J. Fripiat // *Journal of Chemical Physics* **85** (1986) 616.
- [7] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Синергетика композитных материалов* (НПО ОРИУС, Липецк, 1994).
- [8] A. Pegoretti, A. Dorigato, A. Penati // *EXPRESS Polymer Letters* **1** (2007) 123.
- [9] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика твердого тела* **57** (2015) 961.
- [10] В. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [11] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Доклады АН* **462** (2015) 41.
- [12] G.V. Kozlov, Z.M. Shirikova, V.Z. Alov, G.E. Zaikov // *Chemistry and Chemical Technology* **8** (2014) 57.
- [13] E.T. Thostenson, Ch. Li, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology* **65** (2005) 491.
- [14] M. Moniruzzaman, K.I. Winey // *Macromolecules* **39** (2006) 5194.

# THE STRUCTURAL MODEL OF STRENGTH OF NANOCOMPOSITES POLY(METHYL METHACRYLATE)/FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov\*

FSBEI HPE “Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University”

\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru

**Abstract.** The quantitative structural model of strength of nanocomposites polymer/carbon nanotubes was considered. It has been shown that the structure of carbon nanotubes in polymer matrix has a responsible effect on the mechanical properties of these nanomaterials. Obtaining the critical structural points (percolation threshold of carbon nanotubes, critical radius of their “closed” ring-like structures) defines a significant reduction of strength.

## References

- [1] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1608.
- [2] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [3] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [4] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, Z.M. Zhirikova, V.Z. Alov, Yu.N. Karnet // *Mechanics of Composite Materials and Structures* **18** (2012) 131 (in Russian).
- [5] Kh.Sh. Yakh'yaeva, G.V. Kozlov, G.M. Magomedov // *Encyclopedia of Chemical Engineering* **10** (2012) 11 (in Russian).
- [6] H. Van Damme, P. Levitz, F. Bergaya, J.F. Alcover, L. Gatineau, J.J. Fripiat // *Journal of Chemical Physics* **85** (1986) 616.
- [7] A.N. Bobryshev, V.N. Kozomazov, L.O. Babin, V.I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials* (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994).
- [8] A. Pegoretti, A. Dorigato, A. Penati // *EXPRESS Polymer Letters* **1** (2007) 123.
- [9] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Physics of the Solid State* **57** (2015) 974.
- [10] B. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [11] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Reports of Academy of Science* **462** (2015) 41 (in Russian).
- [12] G.V. Kozlov, Z.M. Shirikova, V.Z. Alov, G.E. Zaikov // *Chemistry and Chemical Technology* **8** (2014) 57.
- [13] E.T. Thostenson, Ch. Li, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology* **65** (2005) 491.
- [14] M. Moniruzzaman, K.I. Winey // *Macromolecules* **39** (2006) 5194.