

## ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

А.К. Микитаев, Г.В. Козлов\*

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

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

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

**Аннотация.** Предложена принципиально новая перколяционная модель для описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Указанная модель учитывает изменение армирующей компоненты нанокompозитов от межфазных областей к каркасу углеродных нанотрубок у порога перколяции последних. С математической точки зрения для описания зависимости модуля упругости от содержания углеродных нанотрубок используется общее перколяционное соотношение с изменением критического индекса у порога перколяции.

### 1. Введение

В настоящее время известно достаточно много работ (например, [1-3]), которые показали экстремальную зависимость модуля упругости нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от содержания нанонаполнителя при очень малых (<0.01 масс. %) концентрациях последнего. Этот эффект обычно объясняется агрегацией углеродных нанотрубок и достижением ими порога перколяции [2, 3]. Однако эти объяснения носят чисто качественный характер и не учитывают специфические особенности агрегации углеродных нанотрубок.

Авторы [4] показали, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы для первого, второго и четвертого подмножеств связаны с фрактальной размерностью этих кластеров  $d_f$  следующими уравнениями:

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \quad (1)$$

$$\nu = \frac{2}{d_f}, \quad (2)$$

$$t = \frac{4}{d_f}. \quad (3)$$

Напомним, что и структура полимерной матрицы [5], и каркас углеродных нанотрубок выше порога перколяции [6] являются перколяционными системами. Из уравнений (1)-(3) следует, что универсальность критических индексов перколяционной системы связана с ее фрактальной размерностью.

Авторы [7] конкретизировали указанные выше подмножества для структуры полимерных композитов следующим образом: первым подмножеством ( $n = 1$ ) в

полимерной матрице является каркас перколяционного кластера или кластерная сетка физических зацеплений матрицы; вторым ( $n = 2$ ) – рыхлоупакованная матрица, в которую погружена кластерная сетка; четвертым ( $n = 4$ ) – каркас частиц наполнителя, что специфично для полимерных композитов (нанокомпозитов).

Целью настоящей работы является применение рассмотренной выше перколяционной модели для количественного описания экстремальной зависимости модуля упругости от содержания нанонаполнителя в случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

## 2. Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиуретан – мочевиный эластомер (ПУ). Форполимер получен взаимодействием макродиизоцианата Адипрен L-100 на основе олиготетраметиленаоксида ( $M_n=1400$ ) и 2,4-толуилендиизоцианата с эквимольным по отношению к группам NCO количеством  $\epsilon$ -капролактама. После охлаждения к олигомеру добавляли отвердитель 1-этил-2,6-диаминобензол в соотношении  $\text{NH}_2:\text{NCO}=0.95:1$  [3].

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные дуговым методом на катализаторе Ni/Y. После очистки нанотрубки находятся в сильно агломерированном состоянии в виде жгутов диаметром  $\sim 50$  нм и длиной  $\sim 1$  мкм [3].

Для получения нанокompозитов ПУ/УНТ углеродные нанотрубки диспергировали в дихлорэтано под действием ультразвука. Полученную суспензию добавляли при перемешивании к форполимеру и смесь вакуумировали для удаления растворителя. Отверждение ПУ проводили при температуре 413 К в течение 6 ч. [3].

Механические испытания образцов в форме «гантелей» выполнены на приборе Zwick TC-FR010TH Material Testing Machine при температуре 293 К и скорости деформации  $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  [3].

## 3. Результаты и обсуждение

В работе [8] получено следующее перколяционное соотношение, позволяющее расчет модуля упругости нанокompозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^a, \quad (4)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокompозита),  $c$  – постоянный коэффициент, равный  $\sim 2.9$  для УНТ [8],  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя,  $b_\alpha$  – безразмерный коэффициент, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокompозите, который в дальнейшем будет принят равным единице (совершенная адгезия по Кернеру) для большей простоты и наглядности выполняемых оценок,  $a$  – показатель.

Величину  $\varphi_n$  можно определить согласно хорошо известной формуле [8]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{\text{УНТ}}}, \quad (5)$$

где  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_{\text{УНТ}}$  – плотность углеродных нанотрубок, которая в случае наночастиц определяется следующим образом [8]:

$$\rho_{\text{УНТ}} = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (6)$$

где диаметр углеродных нанотрубок  $D_{\text{УНТ}}$  дается в нм.

Как известно [2, 3], до порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерной матрице армирующим (усиливающим) элементом нанокompозита являются межфазные плотноупакованные области [9], чей размер может на порядок превышать величину  $D_{\text{УНТ}}$ , а при  $\varphi_n > \varphi_c$ , где  $\varphi_c$  – порог перколяции, таким элементом является перколяционный каркас углеродных нанотрубок. Это означает, что согласно приведенной выше классификации [7], при  $\varphi_n < \varphi_c$  армирующим элементом является первое подмножество ( $n = 1$ ), а при  $\varphi_n > \varphi_c$  – четвертое ( $n = 4$ ) и перколяционные индексы  $\beta$  и  $t$ , рассчитанные согласно уравнениям (1) и (3), будут равны 0.357 и 1.429, соответственно, поскольку для нанокompозитов на основе ПУ  $d_f = 2.8$  [10].

Далее для корректного применения перколяционных индексов  $\beta$  и  $t$  в качестве показателя  $a$  в уравнении (4) необходимо определить порог перколяции углеродных нанотрубок  $\varphi_c$ . Величину  $\varphi_c$  можно оценить согласно следующему уравнению [6]:

$$\varphi_c = \frac{0,48}{4\alpha_{ef}^2 N_{cl}^{(3-D_f)/D_f}}, \quad (7)$$

где  $\alpha_{ef}$  – эффективное отношение длина/диаметр для УНТ,  $N_{cl}$  – число элементов в кластере УНТ, имеющих длину, равную персистентной длине  $L_{ef}$ ,  $D_f$  – фрактальная размерность структурных единиц УНТ.

В рамках моделирования УНТ как макромолекулярного клубка [6] справедливо следующее соотношение [11]:

$$R_{\text{УНТ}}^2 = \frac{L_{\text{УНТ}} A}{6}, \quad (8)$$

где  $R_{\text{УНТ}}$  – радиус кольцеобразных структур УНТ,  $L_{\text{УНТ}}$  – длина углеродной нанотрубки,  $A$  – длина сегмента Куна.

Величину  $R_{\text{УНТ}}$  можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [12]:

$$\varphi_n = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (9)$$

где  $r_{\text{УНТ}}$  – радиус углеродной нанотрубки.

Далее величина  $L_{ef}$  определяется как  $A/2$  [11], а значение  $\alpha_{ef}$  рассчитано следующим образом [13]:

$$\alpha_{ef} = \frac{A}{2D_{\text{УНТ}}}. \quad (10)$$

И, наконец, фрактальную размерность кольцеобразных структур УНТ  $D_f$  можно определить в рамках модели необратимой агрегации с помощью уравнения [14]:

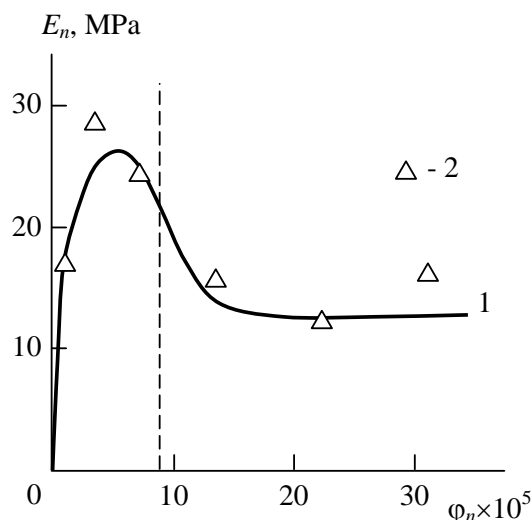
$$R_{\text{УНТ}} = 2,78\varphi_n^{-1/(d-D_f)}, \quad (11)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d = 3$ ).

Оценка согласно уравнению (7) при описанной выше методике расчета входящих в него параметров дала величину  $\varphi_c = 8,4 \times 10^{-5}$ . В этой связи следует сделать два замечания. Во-первых, в силу большой вариации величин  $D_{\text{УНТ}}$  и  $L_{\text{УНТ}}$  уравнение (7) может дать только оценку порога перколяции  $\varphi_c$ . Во-вторых, рассчитанная выше величина  $\varphi_c$  хорошо согласуется с соответствующим параметром, полученным в

работе [6], где  $\varphi_c = 2 \times 10^{-5}$ . Следовательно, при  $\varphi_n \leq 8.4 \times 10^{-5}$  в уравнении (4) следует использовать перколяционный индекс  $a = \beta = 0.357$  и при  $\varphi_n > 8.4 \times 10^{-5}$  – перколяционный индекс  $a = t = 1.429$ .

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной зависимости модуля упругости  $E_n$  от объемного содержания УНТ  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПУ/УНТ [3] и аналогичной зависимости, рассчитанной согласно уравнению (4) с указанными значениями перколяционных индексов.



**Рис. 1.** Зависимости модуля упругости  $E_n$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПУ/УНТ. 1 – расчет согласно уравнению (4); 2 – экспериментальные данные. Вертикальная штриховая линия показывает величину порога перколяции УНТ  $\varphi_c$ .

Как можно видеть, получено хорошее как качественное, так и количественное (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 13.9 %) соответствие обеих зависимостей  $E_n(\varphi_n)$ . Указанное расхождение может быть обусловлено произвольным условием  $b_\alpha = \text{const} = 1.0$ , поскольку известно, что увеличение  $\varphi_n$  в нанокомпозитах снижает коэффициент теплового расширения и, следовательно, повышает величину параметра  $b_\alpha$  [8]. Вертикальная штриховая линия на рис. 1 показывает величину порога перколяции  $\varphi_c$ , которая достаточно хорошо соответствует максимуму зависимости  $E_n(\varphi_n)$ .

#### 4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена перколяционная модель, учитывающая изменение типа армирующей компоненты структуры нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции углеродных нанотрубок. Эта модель позволяет описание зависимости модуля упругости указанных нанокомпозитов от содержания нанонаполнителя в рамках общего уравнения с заменой только перколяционных индексов и дает хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментом.

#### 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] Б.А. Комаров, Э.А. Джавадян, В.И. Иржак, А.Г. Рябенко, В.А. Лесничая, Г.И. Зверева, А.В. Крестинин // *Высокомолекулярные соединения А* **53** (2011) 897.

- [3] Я.И. Эстрин, Э.Р. Бадамшина, А.А. Гришук, Г.С. Кулагина, В.А. Лесничая, Ю.А. Ольхов, А.Г. Рябенко, С.Н. Сульянов // *Высокомолекулярные соединения А* **54** (2012) 568.
- [4] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Синергетика композитных материалов* (НПО ОРИУС, Липецк, 1994).
- [5] Г.В. Козлов, М.А. Газаев, В.У. Новиков, А.К. Микитаев // *Письма в ЖТФ* **22** (1996) 31.
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, G.E. Zaikov, *Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011).
- [8] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).
- [9] А.Л. Свистков, Л.А. Комар, G. Heinrich, B. Lauke // *Высокомолекулярные соединения А* **50** (2008) 903.
- [10] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay* (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [11] В.П. Будтов, *Физическая химия растворов полимеров* (Химия, СПб., 1992).
- [12] B. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [13] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, З.М. Жирикова, В.З. Алоев, Ю.Н. Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций* **18** (2012) 131.
- [14] В.Н. Шогенов, Г.В. Козлов, *Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров* (Полиграфсервис и Т, Нальчик, 2002).
- [15] D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer* **49** (2008) 3187.

## THE PERCOLATION MODEL OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES REINFORCEMENT

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

FSBEI HPE "Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University"

Chernyshevsky st. 173, Nalchik, KBR, 360004, Russia

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

**Abstract.** The principally new percolation model for description of the extreme dependence of elasticity modulus on nanofiller contents for nanocomposites polymer/carbon nanotubes was proposed. The indicated model takes into account nanocomposites reinforcing component change from interfacial regions up to carbon nanotubes network at the last percolation threshold. From the mathematical point of view for the dependence of elasticity modulus on carbon nanotubes contents description the general percolation relationship is used with critical index change at percolation threshold.

### 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] B.A. Komarov, E.A. Dzhavadyan, V.I. Irzhak, A.G. Ryabenko, V.A. Lesnitsaya,

- G.I. Zvereva, A.V. Krestinin // *Polymer Science, Series A* **53** (2011) 897 (in Russian).
- [3] Ya.I. Estrin, E.R. Badamshina, A.A. Grishchuk, G.S. Kulagina, V.A. Lesnitsaya, Yu.A. Ol'khov, A.G. Ryabenko, S.N. Sul'yanov // *Polymer Science, Series A* **54** (2012) 568 (in Russian).
- [4] A.N. Bobryshev, V.N. Kozomazov, L.O. Babin, V.I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials* (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994).
- [5] G.V. Kozlov, M.A. Gazaev, V.U. Novikov, A.K. Mikitaev // *Technical Physics Letters* **22** (1996) 31 (in Russian).
- [6] D.W. Schaefer, R.S. Justice // *Macromolecules* **40** (2007) 8501.
- [7] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, G.E. Zaikov, *Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011).
- [8] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [9] A.L. Svistkov, L.A. Komar, G. Heinrich, B. Lauke // *Polymer Science, Series A* **50** (2008) 903 (in Russian).
- [10] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay* (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [11] V.P. Budtov, *Physical Chemistry of Polymers Solutions* (Chemistry, Sankt-Petersburg, 1992).
- [12] B. Bridge // *Journal of Materials Science Letters* **8** (1989) 102.
- [13] Yu.G. Yanovsky, G.V. Kozlov, Z.M. Zhirikova, V.Z. Aloeov, Yu.N. Karnet // *Nanomechanics Science and Technology* **3** (2012) 99.
- [14] V.N. Shogenov, G.V. Kozlov, *Fractal Clusters in Physics-Chemistry of Polymers*. (Polygraphservice and Co., Nal'chik, 2002).
- [15] D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer* **49** (2008) 3187.