



НАНОКОМПОЗИТ – ПОЛИМЕР/ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТЕПЕНИ УСИЛЕНИЯ

З.Жирикова, Г.Козлов, В.Алоев, д.х.н. / i_dolbin@mail.ru

Для увеличения жесткости полимера в него вводится нанонаполнитель. Эффект от этого характеризуется одним из наиболее важных параметров подобных материалов – степенью усиления E_n/E_m , где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера. Прогнозированию этой величины всегда уделялось серьезное внимание [1].

Для прогнозирования степени усиления дисперсно-наполненных нанокompозитов типа полимер/органоглина предложены соотношения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{ст}}{D_q^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/4} l_{ст}, \quad (2)$$

где W_n – содержание нанонаполнителя, масс.%; $l_{ст}$ – длина статистического сегмента матрицы, нм; D_q – диаметр исходных частиц наполнителя, нм.

Уравнения (1) и (2) достаточно точно предсказывают величину E_n/E_m при малых W_n . Однако их недостаток состоит в том, что не учитывается агрегация частиц наполнителя в реальных нанокompозитах. Цель работы – получение соотношения, реально отражающего ситуацию для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) "Каплен" марки 01030 со средней молекулярной массой $(2-3) \times 10^5$ и индексом полидисперсности 4,5. Наполнитель – углеродные нанотрубки (УНТ) "Таунит" с наружным диаметром 20–70 нм, внутренним – 5–10 нм и длиной более 2 мкм, а также многослойные углеродные нановолокна (УНВ) такой же длины с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм. Массовое содержание наполнителей варьировалось от 0,15 до 3,0 масс.%.

Нанокompозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в течение 5 мин в расплаве

на двухшнековом экструдере при 463–503К и скорости вращения шнека 50 об/мин. Образцы для испытаний изготовлены литьем под давлением при 483К и 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнялись на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000 (ФРГ) согласно ГОСТ 112 62-80 при 293К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$ на образцах в форме двухсторонних лопаток.

На рис.1 приведены зависимости степени усиления E_n/E_m исследуемых нанокompозитов от комплексного параметра $W_n^{1/4} l_{ст}$.

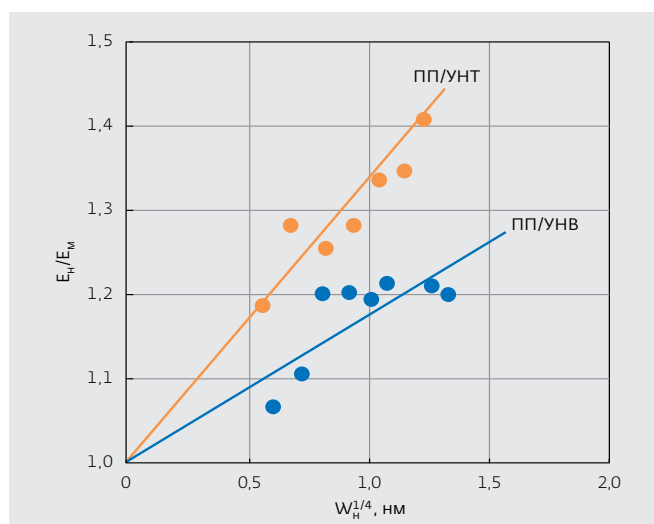


Рис.1. Зависимости E_n/E_m от $W_n^{1/4} l_{ст}$ для нанокompозитов



Получены линейные зависимости E_n/E_m от $W_n^{1/4}l_{ct}$, причем угол наклона для ПП/УНТ существенно больше, чем для ПП/УНВ, что обусловлено меньшим средним диаметром УНВ по сравнению с УНТ (25 и 45 нм, соответственно). Последний фактор определяет более сильное искажение геометрии (сворачивание УНВ и УНТ в кольцеобразные структуры), и для УНВ наблюдается меньший радиус таких структур [3]. Поэтому в уравнение для прогнозирования степени усиления наполненных УНТ нанокомпозитов должен входить диаметр $D_{УНТ}$ – чем он больше, тем выше E_n/E_m . Тогда уравнения (1) и (2) могут быть модифицированы:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,05D_{УНТ}^{1/2}W_n^{1/4}l_{ct} \quad (3)$$

где $D_{УНТ}$ и l_{ct} в нм; W_n – в масс.%, коэффициент 0,05 и показатель степени 1/2 подобраны эмпирически.

В уравнениях (1)–(3) величина l_{ct} рассчитана согласно уравнению [4]:

$$l_{ct} = l_0C_\infty, \quad (4)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПП [5]; C_∞ – показатель статистической гибкости полимерной цепи [6], определяемый согласно [7]:

$$C_\infty = \frac{2d}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (5)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, вычисляемая в соответствии с [8]:

$$d_f = (d-1)(1+v), \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в данном случае $d=3$); v – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения из [9]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1-2v}{6(1+v)}, \quad (7)$$

где σ_T – предел текучести нанокомпозита.

На рис.2 приведено сравнение значений степени усиления для исследуемых нанокомпозитов, полученных экспериментально E_n/E_m и рассчитанных согласно уравнению (3) $(E_n/E_m)^T$. По мере изменения содержания наполнителя уравнение (3) хорошо описывает изменение степени усиления нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ.

Сравнение уравнений (1)–(3) свидетельствует о том, что показатель n для W_n тем меньше, чем

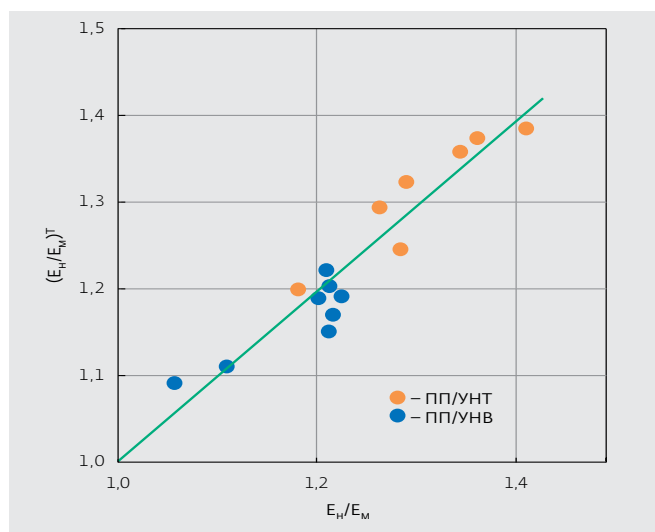


Рис.2. Степень усиления для ПП/УНТ и ПП/УНВ, рассчитанная по уравнению (3) $(E_n/E_m)^T$ и определенная экспериментально E_n/E_m

выше степень анизотропии частиц наполнителя. Так, дисперсные наночастицы изотропны, и для них $n=1$. Степень анизотропии органоглины и УНТ можно выразить отношением L_n/D_n , где L_n и D_n – длина и поперечный размер наночастицы. Для органоглины $L_n/D_n \sim 5,7$, для УНТ и УНВ среднее значение $L_n/D_n \sim 57$.

На рис.3 приведена логарифмическая зависимость n от L_n/D_n . Из нее следует, что повышение анизотропии частиц нанонаполнителя снижает роль n в упрочнении композита. В [11] для полимерных композитов при описании модуля упругости получены значения показателя: $n=1$ для коротких волокон, $n=2$ – для дискообразных (чешуйчатых) частиц, $n=3$ – для сферических частиц. Приведенные данные подтверждают снижение роли наполнителя в повышении модуля упругости композита по мере роста степени анизотропии его частиц.

Сравнение уравнений (1)–(3) позволяет получить обобщенное выражение для степени упрочнения полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + cD_n^mW_n^n l_{ct}, \quad (8)$$

где для дисперсного нанонаполнителя, органоглины и УНТ (нановолокон) $c=0,19, 0,32$ и $0,05$, $m=-1/2, 0$ и $1/2$, $n=1, 1/2$ и $1/4$, соответственно.

На рис.4 приведены теоретические зависимости степени усиления от массового содержания наполнителя W_n для указанных выше классов нанокомпозитов. При расчете согласно (8) принималось: $D_n=30$ нм, $l_{ct}=1$ нм. Кривые позволяли оценить

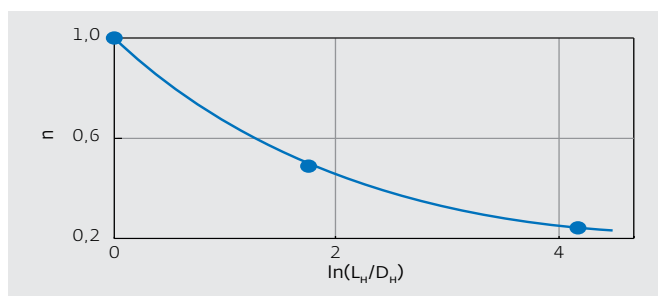


Рис.3. Логарифмическая зависимость n от степени анизотропии (L_n/D_n) частиц нанонаполнителя, рассчитанная по уравнению (8)

эффективность использования нанонаполнителя без учета его агрегации для усиления полимеров.

Наиболее эффективна органоглина, менее – дисперсные наночастицы, еще меньше – УНТ (нановолокна). Очевидно, эти кривые показывают реальную картину усиления для $W_n \leq 5-10$ масс.%, и перспективу для $W_n > 10$ масс.%, что объясняется непринятием в расчет агрегации частиц нанонаполнителя. Так, для нанокompозитов полимер/органоглина (неагрегированный наполнитель) при $W_n \geq 5$ масс. % получить пока не представляется возможным. При указанном W_n реальная степень усиления существенно

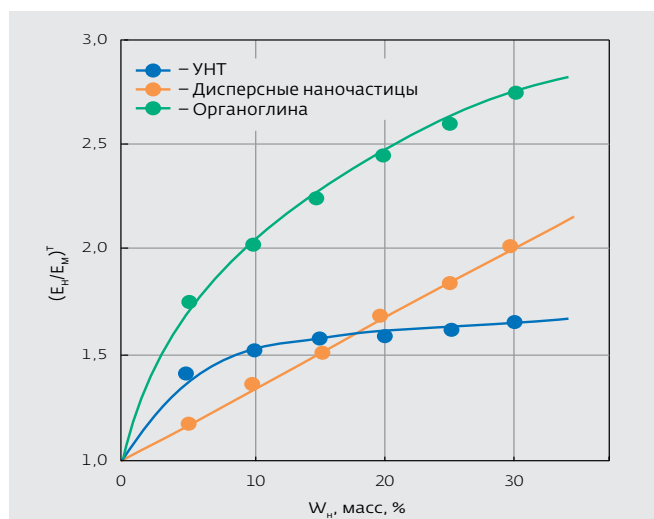


Рис.4. Зависимость степени усиления $(E_n/E_m)^T$ для полимерных нанокompозитов от массового содержания наполнителя W_n , рассчитанная по уравнению (8): УНТ, дисперсные наночастицы, органоглина

ниже рассчитанной по уравнению (8), что выражается выходом зависимости E_n/E_m от W_n на асимптотическую ветвь [2]. Тогда кривые (см. рис.4) дают

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (в 2-х томах)

Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.

1 том:
Цена: 517 р.
2 том:
Цена: 583 р.

Рассмотрены катодный и анодный нагрев токопроводящих материалов в водных растворах электролитов; локальное вскипание электролитов в окрестности электрода с малой поверхностью, формирование сплошной и устойчивой парогазовой оболочки, электрическая проводимость в парогазовой среде, теплофизические и электрохимические аспекты анодного варианта нагрева. Дан критический обзор результатов применения анодного нагрева с целью закалки, нитрозакалки среднеуглеродистых или инструментальных сталей, цементации и нитроцементации конструкционных сталей или железуглеродистых, оксидированию стальных или титановых сплавов. Описаны фазовый состав, структура и эксплуатационные свойства упрочненных материалов. Изложены способы нагрева металлов и сплавов в электролите, режимы обработки, составы электролитов и результаты их практического использования. Предназначены для научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов физических, химических и технических специальностей.

МОСКВА: ТЕХНОСФЕРА,
2011. – ТОМ 1, 2
464 С. + 512 С.
ISBN: 97885894836826683

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru



представление о перспективах подавления агрегации в полимерных нанокompозитах.

Выполненный анализ позволил получить обобщенное уравнение, предсказывающее степень усиления полимерных нанокompозитов с неагрегированным наполнителем. Важно, что повышение степени анизотропии частиц наполнителя снижает его роль в усилении матричного полимера.

Литература

1. **Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E.** Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. - *Polymer*, 2004, v.45, №2, p. 487-506.
2. **Микитаев А.К., Козлов Г.В., Зайков Г.Е.** Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. - М.: Наука, 2009.
3. **Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З., Микитаев А.К.** Геометрия углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах. Материалы VII Международной научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы". - Нальчик: КБГУ, 2011, с. 77-81.
4. **Wu S.** Chain structure and entanglement. - *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.*, 1989, v. 27, № 4, p. 723-741.
5. **Aharoni S.M.** On entanglements of flexible and rodlike polymers. - *Macromolecules*, 1983, v.16, № 9, p. 1722-1728.
6. **Будтов В.П.** Физическая химия растворов полимеров. - СПб.: Химия, 1992.
7. **Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К.** Структура аморфного состояния полимеров. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2009.
8. **Баланкин А.С.** Синергетика деформируемого тела. - М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.
9. **Козлов Г.В., Сандитов Д.С.** Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. - Новосибирск: Наука, 1994.
10. **Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К.** Прогнозирование предельных характеристик нанокompозитов полимер/органоглина. - *Наноиндустрия*, 2009, № 5, с.26-28.
11. **Koiwai A., Kawasumi M., Hyodo S., Motohiro T., Noda S., Kamigaito O.** Scaling law for elastic modulus in filler-reinforced composite materials. *Mater. of Intern. Symp. "Benibana"*. - Japan: Yamagata, 1990.