

УДК 541.64: 546.26

## ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ НАНОПОЛНИТЕЛЯ, ВЛИЯЮЩЕЙ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИУРЕТАН — УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Г. В. Козлов, И. В. Долбин

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,  
360004 Нальчик, Россия  
E-mails: kgv\_1945@mail.ru, i\_dolbin@mail.ru

Исследуется перколяционная модель усиления нанокomпозитов. Показано, что степень усиления нанокomпозитов полиуретан — углеродные нанотрубки зависит от структуры нанополнителя, представляющего собой кольцеобразные формирования. Наиболее точно указанную структуру характеризует ее фрактальная размерность. Установлено, что создание структуры с отрицательными индексами перколяции позволяет существенно увеличить степень усиления рассматриваемых нанокomпозитов при малых концентрациях нанополнителя.

**Ключевые слова:** нанокomпозит, полиуретан, углеродные нанотрубки, фрактальная структура, степень усиления, перколяция.

DOI: 10.15372/PMTF20180315

Как известно, степень усиления эластомеров углеродными нанотрубками значительно больше степени усиления стеклообразных полимеров [1, 2]. В [1, 2] это явление объясняется кластеризацией углеродных нанотрубок в кольцеобразные формирования, подобные разветвленным макромолекулярным клубкам. В работе [2] предполагается, что указанная кластеризация обуславливает новый механизм усиления, основанный на упругом деформировании кластеров. Такой механизм имеет место только в случае матриц, изготовленных из эластомеров, чем объясняется более высокая степень усиления нанокomпозитов на их основе. Тем не менее авторам работы [2] не удалось определить обусловленную указанным выше механизмом степень усиления нанокomпозитов полиуретан — углеродные нанотрубки. В данной работе исследуется перколяционная модель усиления нанокomпозитов [3]. На основе фрактального анализа [4] изучается структура кластеров (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок.

В качестве матричного полимера использовался термопластичный полиуретан на основе ароматического полиэфира марки Inorgan PS455-203 (Morthane), производимого фирмой Huntsman Polyurethanes (США), в качестве нанополнителя — углеродные нанотрубки марки PR-19-НТ, производимые фирмой Applied Science Inc. (США). Внешний диаметр углеродных нанотрубок равен  $50 \div 120$  нм, толщина стенки — 20 нм, исходное aspectное отношение —  $50 \div 200$  [2].

Толщина образцов нанокomпозитов полиуретан — углеродные нанотрубки, полученных методом полива из растворов полиуретана с углеродными нанотрубками в тетрахло-

этано, составляла приблизительно 0,3 мм, массовая доля углеродных нанотрубок в них варьировалась в диапазоне  $2 \div 22$  % [2].

Испытания на растяжение выполнены на образцах прямоугольной формы с размерами  $60 \times 5$  мм. Для испытаний на одноосное растяжение, проводимых при температуре 293 К и скорости ползуна 40 мм/мин, использована универсальная машина Instron (UTM, Model 4465) [2].

Как отмечено выше, в полимерной матрице нанокомпозита углеродные нанотрубки образуют кольцеобразные формирования радиусом  $R_{\text{CNT}}$ , который можно определить с помощью соотношения [3]

$$(2R_{\text{CNT}})^3 = \pi L_{\text{CNT}} r_{\text{CNT}}^2 / \varphi_n,$$

где  $L_{\text{CNT}}$ ,  $r_{\text{CNT}}$  — длина и радиус углеродной нанотрубки соответственно;  $\varphi_n$  — объемная доля нанонаполнителя.

Для определения величины  $\varphi_n$  в работе [5] и в данной работе использовалась формула [6]

$$\varphi_n = W_n / \rho_n, \quad (1)$$

где  $W_n$ ,  $\rho_n$  — массовая доля и плотность нанонаполнителя.

В работе [5] в уравнении (1) использовалось значение  $\rho_n = 1560$  кг/м<sup>3</sup>, в данной работе плотность углеродных нанотрубок оценивалась с помощью уравнения [6]

$$\rho_n = 188(D_{\text{CNT}} - d_{\text{CNT}})^{1/3}, \quad (2)$$

где  $D_{\text{CNT}}$ ,  $d_{\text{CNT}}$  — внешний и внутренний диаметры углеродной нанотрубки соответственно, нм.

В работе [2] предложена достаточно сложная формула для определения параметра  $\varphi_n$ . В результате расчетов по этой формуле получены значения  $\varphi_n$ , близкие к значениям, вычисленным по уравнениям (1), (2), но приблизительно в два раза превышающие значения, определенные в работе [5]. Структуру кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок характеризует их фрактальная размерность  $D_f$ , которая определяется с помощью уравнения [4]

$$R_{\text{CNT}} = 3,4\varphi_n^{-1/(d-D_f)},$$

где  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в данном случае  $d = 3$ ).

В перколяционной модели усиления нанокомпозитов базовое соотношение имеет вид [3]

$$E_n/E_m = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (3)$$

где  $E_n$ ,  $E_m$  — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  называется степенью усиления нанокомпозита);  $a$  — перколяционный индекс, значения которого варьируются в том же интервале, что и значения стандартных индексов перколяции  $\beta$ ,  $\nu$ ,  $t$ .

Близость значения индекса  $a$  к тому или иному стандартному индексу перколяции определяет тип армирующего компонента нанокомпозита. Так, при  $a \approx \beta \approx 0,40$  нанокомпозит усиливается межфазными областями (истинные нанокомпозиты), при  $a \approx \nu \approx 0,80$  — совокупностью нанонаполнителя и межфазных областей, при  $a \approx t \approx 1,60$  — только нанонаполнителем или наполнителем (микрокомпозиты). Таким образом, введение в матричный полимер исходных частиц нанометрового размера не гарантирует получение нанокомпозита [1, 3].

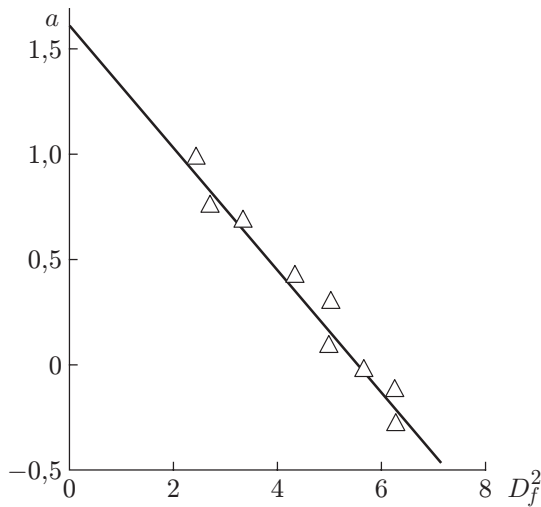


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость перколяционного индекса  $a$  в уравнении (3) от фрактальной размерности  $D_f$  кольцеобразных формирований наноуполнителя для нанокомполитов полиуретан — углеродные нанотрубки:

линия — зависимость (4), точки — результаты эксперимента

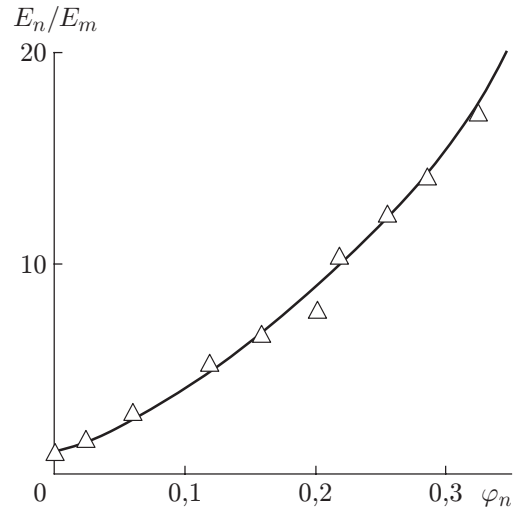


Рис. 2

Рис. 2. Рассчитанная по уравнениям (3), (4) (линия) и экспериментальная (точки) зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от объемной доли наноуполнителя  $\varphi_n$  для нанокомполитов полиуретан — углеродные нанотрубки

На рис. 1 приведена зависимость индекса  $a$  от квадрата величины фрактальной размерности  $D_f$  кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок для нанокомполитов полиуретан — углеродные нанотрубки. Видно, что с увеличением  $D_f$  индекс  $a$  уменьшается по линейному закону

$$a = 1,60 - 0,29D_f^2. \quad (4)$$

С учетом того, что наибольший стандартный индекс перколяции равен  $t = 1,60$ , уравнение (4) можно записать следующим образом:

$$a = t - 0,29D_f^2.$$

Рассмотрим некоторые критические точки на кривой зависимости  $a(D_f^2)$ , приведенной на рис. 1. При  $D_f = 1,0$  для прямолинейных углеродных нанотрубок  $a = 1,31$ , т. е. в этом случае полученные наноструктурированные композиты близки к микрокомполитам. Для получения истинных нанокомполитов ( $a \leq \beta \approx 0,40$ ) фрактальная размерность должна быть равна  $D_f = 2,0$ . При этом должно отсутствовать взаимодействие кольцеобразных формирований [7]. Для того чтобы получить отрицательные значения индекса  $a$ , должно быть выполнено условие  $D_f > 2,34$ . Такая размерность соответствует компенсированному состоянию разветвленного фрактала [8].

В рамках перколяционной модели двухкомпонентных материалов со случайным распределением компонентов переход от положительных значений  $a$  к отрицательным означает переход от случайной сетки резисторов, или предела “муравья”, к случайной сверхпроводящей сетке, или пределу “термита” [9], что соответствует резкому увеличению степени усиления нанокомполитов полиуретан — углеродные нанотрубки. Следует отметить, что указанный переход реализуется при значении  $\varphi_n \approx 0,16$ , соответствующем пороговому

значению  $\varphi_c$  для сфер [1]. Это означает, что по крайней мере для рассматриваемых нанокомпозитов углеродные нанотрубки представляют собой аналог сфер, которыми в первом приближении являются кольцеобразные формирования. Заметим также, что условие  $\varphi_n = \varphi_c \approx 0,16$  получено только при оценке  $\varphi_n$  по методикам, предложенным в [2, 6].

На рис. 2 приведены рассчитанная по уравнениям (3), (4) и экспериментальная зависимости  $E_n/E_m(\varphi_n)$  для рассматриваемых нанокомпозитов. Видно, что результаты расчетов и эксперимента хорошо согласуются (различие не превышает 10 %).

В работе показано, что степень усиления нанокомпозитов полиуретан — углеродные нанотрубки зависит от структуры кольцеобразных формирований нанонаполнителя. Указанная структура наиболее точно описывается на основе фрактального анализа. При отрицательных значениях перколяционного индекса  $a$  в уравнении (3) степень усиления нанокомпозитов существенно увеличивается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Schaefer D. W., Justice R. S.** How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 8501–8517.
2. **Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., et al.** Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Materials*. 2008. V. 4. P. 2071–2079.
3. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
4. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // *Докл. АН*. 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.
5. **Koerner H., Liu W., Alexander M., et al.** Deformation — morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube — thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 4405–4420.
6. **Микитаев А. К.** Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. М.: Наука, 2009.
7. **Микитаев А. К., Козлов Г. В.** Влияние взаимодействия углеродных нанотрубок (нановолокон) на уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах // *Все материалы: Энцикл. справ.* 2015. № 6. С. 13–18.
8. **Family F.** Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // *J. Stat. Phys.* 1984. V. 36. P. 881–896.
9. **Стенли Х.** Фрактальные поверхности и модель “термита” для двухкомпонентных случайных материалов // *Тр. 6-го Междунар. симп. по фракталам в физике, Триест, 9–12 июля 1985 г.* М.: Мир, 1988. С. 463–477.

*Поступила в редакцию 21/VI 2017 г.*