

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СКЕЙЛИНГОВЫЙ АНАЛИЗ УСИЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНА ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹Магомедов Гас.М., ²Долбин И.В.*

¹*Дагестанский государственный педагогический университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*i_dolbin@mail.ru

Выполнен скейлинговый анализ эффекта усиления нанокompозитов полиуретан/графен и полиуретан/углеродные нанотрубки. Показано, что степень усиления (или модуль упругости) этих нанокompозитов определяется двумя следующими параметрами: размером частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерностью. Независимо от типа нанонаполнителя уменьшение указанных характеристик приводит к увеличению модуля упругости (степени усиления) указанных нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, углеродные нанотрубки, скейлинг, степень усиления, агрегация, размер, размерность.

THE COMPARATIVE SCALING ANALYSIS OF POLYURETHANE REINFORCEMENT BY GRAPHENE AND CARBON NANOTUBES

¹Magomedov Gas.M., ²Dolbin I.V.

¹*Dagestan State Pedagogical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The scaling analysis of reinforcement effect of nanocomposites polyurethane/graphene and polyurethane/carbon nanotubes was performed. It has been shown that reinforcement degree (or elasticity modulus) of these nanocomposites is defined by two following parameters: size of particles (aggregates of particles) nanofiller and their dimension. Irrespective of nanofiller type decreasing of the indicated characteristics leads to an increasing of indicated nanocomposites elasticity modulus (reinforcement degree).

Keywords: nanocomposite, graphene, carbon nanotubes, scaling, reinforcement degree, aggregation, size, dimension.

В последние годы особое внимание уделяется полимерным нанокompозитам, наполненным новыми 2D-нанонаполнителями, основным из которых является графен [1]. Графен является двухмерным (2D) листом атомной толщины (~ 0,35 нм), состоящим из sp² атомов углерода, выстроенных в пористую структуру [1]. В свою очередь, углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой одномерную (1D) аллотропическую модификацию графена, которую можно получить его свертыванием в цилиндр. Поскольку графен и УНТ в настоящее время считаются наиболее перспективными нанонаполнителями для полимеров, то представляет интерес их сравнительный анализ в этом качестве, поскольку они обладают двумя основными различиями (размерность и характерные размеры), что и является целью настоящего сообщения. Очевидно, что для такого анализа предпочтительными являются нанокompозиты с одинаковой полимерной матрицей, поэтому для этой цели были выбраны нанокompозиты полиуретан/углеродные нанотрубки (ПУ/УНТ) [2] и полиуретан/графен (ПУ/Гр) [3].

Для нанокompозитов ПУ/УНТ в качестве матричного полимера использован эластомерный полиуретан марки Morthane PS 455-203 производства фирмы Hunstman Polyurethane (США). В качестве нанонаполнителя применялись однослойные углеродные нанотрубки (нановолокна) марки PRT-НТ-19 производства фирмы Applied Science, Inc. (США), имеющие наружный диаметр 50–120 нм и длину 10 мкм и более [2].

Образцы нанокомпозитов ПУ/УНТ получены смешиванием растворов компонентов при содержании УНТ 0-20 масс. % в полярном растворителе (тетрагидрофуране) и последующим их приготовлением методом полива на горизонтальную подложку. Затем образцы сушились в вакуумной печи при температуре 323 К до постоянной массы. Полученные образцы имели толщину 0,5-2,0 мкм. Механические испытания выполнены на приборе Tinius Olson при скорости ползуна 6 мм/мин и температуре 293 К [2].

В качестве матричного полимера для нанокомпозитов ПУ/Гр использован термопластичный полиуретан марки U2-01 со средним размером гранул ~ 3 мкм. Для получения наноаппликации (графена) хлопьевидный графит фирмы Sigma Aldridge диспергировался в N,N-диметилформамиде при начальной концентрации 3 мг/мл и подвергался обработке ультразвуком в ванне Branson MT-1510 в течение 150 час. Затем полученная дисперсия центрифугировалась на центрифуге Hettich Micro 22R. Для приготовления нанокомпозитов ПУ/Гр с высоким содержанием графена дисперсии фильтровались через нейлоновые мембраны Sterlitech с размером пор 0,45 мкм и повторно обрабатывались ультразвуком при мощности излучения 80 Вт в течение 60 мин [3].

Образцы для испытаний в виде пленок получены из растворов ПУ и графена с содержанием графена 0–90 масс. % в N,N-диметилформамиде методом полива на горизонтальную подложку Teflon. Далее образцы сушились в вакуумной печи при температуре 333 К в течение 12 час, а затем в обычной печи при этой же температуре в течение 72 час. Образцы нанокомпозитов ПУ/Гр имели толщину 35–40 мкм и ширину 2,25 мм [3].

Образцы нанокомпозитов ПУ/Гр испытаны по методу одноосного растяжения на приборе Zwick Roell с ячейкой нагрузки 100 Н при скорости ползуна 50 мм/мин и температуре 293 К [3].

На рис. 1 приведены зависимости модуля упругости E_n от массового содержания наноаппликации W_n для нанокомпозитов ПУ/Гр и ПУ/УНТ. Как показали данные этого рисунка, величина E_n для ПУ/УНТ примерно в два раза больше по сравнению с ПУ/Гр при одинаковых содержаниях наноаппликации. Для объяснения этого эффекта использована скейлинговая модель, предложенная в работе [4]. Суть этой модели заключается во введении фактора приведения α^{n-3} , связывающего массовые концентрации наноаппликации W_n в двух нанокомпозитах А и В:

$$W_n^B = \alpha^{n-3} W_n^A, \quad (1)$$

где W_n^A и W_n^B – массовое содержание наноаппликации в нанокомпозитах А и В, соответственно, α – отношение размеров частиц (агрегатов частиц) наноаппликации, n – параметр, характеризующий форму частиц наноаппликации, который принимается равным 1 для коротких волокон, 2 – для дискообразных (чешуйчатых) частиц и 3 – для сферических частиц. Иначе говоря, параметр n характеризует размерность частиц наноаппликации.

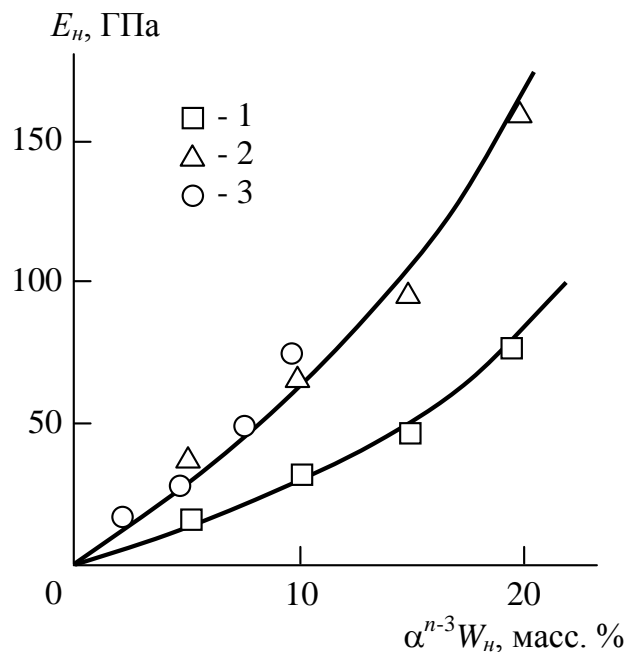


Рис. 1. Зависимости модуля упругости E_n от массового содержания наноаппликации W_n (1, 2) и приведенной величины $\alpha^{n-3} W_n$ (3) для нанокомпозитов ПУ/Гр (1, 3) и ПУ/УНТ (2)

Взаимосвязь размера частиц нанонаполнителя D_c и модуля упругости нанокомпозита E_n в рамках модели [4] записывается следующим образом:

$$E_n(\theta, W_n, D_c) = E_n(\theta, \alpha^{n-3}, W_n, \alpha D_c), \quad (2)$$

где θ – параметр, связанный с распределением размеров частиц нанонаполнителя.

Модель [4] предполагает, что при корректном учете размерности ($n=D$) и размера частиц нанонаполнителя (D_c) можно получить общую зависимость модуля упругости от приведенной (массовой) концентрации нанонаполнителя. В рассматриваемом случае величина α определяется как отношение размеров пластины графена и углеродной нанотрубки. В случае графена этот параметр принят равным длине его пластины L_{ep} , т.е. 1900 нм. Для УНТ известно [5], что они формируют кольцеобразные структуры радиуса $R_{УНТ}$ в полимерной матрице нанокомпозита. Поэтому в качестве размера УНТ принята величина $2R_{УНТ}$, которая определена с помощью уравнения [5]:

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

где $L_{УНТ}$ и $r_{УНТ}$ – длина и радиус нанотрубки, соответственно, φ_n – объемное содержание УНТ.

Величина φ_n определялась согласно хорошо известной формуле [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}. \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность.

Для углеродных нанотрубок и графена величина ρ_n принята одинаковой и равной 1600 кг/м^3 [2, 3].

На *рис. 1* приведена зависимость $E_n(\alpha^{n-3} W_n)$ для нанокомпозитов ПУ/Гр, которая в соответствии с моделью [4] является общей для обоих рассмотренных нанокомпозитов. Следовательно, эти данные предполагают, что величина E_n определяется размерами частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерностью: чем меньше $n=D$, тем больше E_n . В этом аспекте УНТ ($D=1$) предпочтительнее графена ($D=2$). Увеличение длины пластины графена приводит к снижению E_n при $L_{ep} > 2R_{УНТ}$ и росту – при $L_{ep} < 2R_{УНТ}$. Увеличение E_n при повышении $2R_{УНТ}$ является хорошо известным эффектом ориентации углеродных нанотрубок. В случае УНТ сильнодействующим фактором является формирование ими кольцеобразных структур: если бы для нанокомпозитов ПУ/УНТ были реализованы прямолинейные УНТ, то величина $E_n=160 \text{ МПа}$ достигалась бы уже при $W_n \approx 2 \text{ масс. \%}$

Таким образом, результаты настоящего сообщения показали, что величина модуля упругости полимерных нанокомпозитов определяется двумя основными факторами: размерностью частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерами. Снижение обеих указанных характеристик нанонаполнителя определяет рост модуля упругости полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43, N 16. P. 6515–6530.
2. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R.A. Deformation – morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46, P. 4405–4420.
3. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane // *Carbon*. 2010. V. 48, N 14. P. 4035–4041.
4. Koiwai A., Kawasumi M., Hyodo S., Motohiro T., Noda S., Kamigaito O. Scaling law for elastic modulus in filler-reinforcement composite materials. Yamagata, Japan: Intern. Symp. «Benibana», 1990. P. 105–110.
5. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Alov V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // *Nanomechanics Science and Technology*. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.