

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹Долбин И.В.*, ²Давыдова В.В., ²Кудрова Е.Г., ²Солодовник С.Г.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*i_dolbin@mail.ru

Выполнено сравнение двух разных методов определения плотности углеродных нанотрубок, которое показало существенное различие величин плотности (трехкратное). Такое различие обусловлено отсутствием учета реальной (фрактальной) структуры поверхности этого нанонаполнителя согласно общепринятой методике, что дает завышенные значения плотности и влияет на объемное содержание нанонаполнителя. Такое большое различие определяет погрешность при аналитической оценке свойств полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, плотность, прогнозирование, свойства.

THE DEFINITION OF CARBON NANOTUBES DENSITY

¹Dolbin I.V., ²Davydova V.V., ²Kudrova E.G., ²Solodovnik S.G.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

The comparison of two different methods of definition carbon nanotubes density was performed, which shows essential difference density values (a three times). Such distinction is due to absence of consideration of real (fractal) structure of this nanofiller surface structure according to the generally accepted methodics, that gives overstated density magnitudes and influences on nanofiller volume content. Such large distinction defines error at analytical estimation of polymer nanocomposites properties.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, density, prediction, properties.

Введение

Определение плотности нанонаполнителя является одним из основополагающих понятий в теории нанокомпозитов, поскольку оцениваемое с помощью этого параметра объемное содержание нанонаполнителя входит практически во все соотношения для определения структуры и свойств этих наноматериалов [1]. Однако, по крайней мере, для углеродных нанотрубок величина их плотности принимается достаточно произвольно в интервале 1150–2150 кг/м³ [2]. При этом предполагается, что однослойные углеродные нанотрубки, имеющие малый диаметр, имеют плотность, близкую к нижнему пределу, а многослойные нанотрубки с относительно большим диаметром – к верхнему. Очевидно, что такое произвольное определение плотности углеродных нанотрубок будет оказывать существенное влияние на аналитическую оценку свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных этим нанонаполнителем. Поэтому целью настоящей работы является сравнение разных методов оценки плотности углеродных нанотрубок и описание их влияния на прогнозирование свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Методическая часть

Авторы [3] обнаружили линейную зависимость толщины стенки углеродной нанотрубки (УНТ) от ее внешнего диаметра $D_{\text{УНТ}}$. На основании этой зависимости они рассчитали плотность УНТ $\rho_{\text{УНТ}}$, моделируя углеродную нанотрубку полым цилиндром с гладкими внутренней и наружной поверхностями, и обнаружили повышение $\rho_{\text{УНТ}}$ от 1300 до 2150 кг/м³ по мере увеличения $D_{\text{УНТ}}$ в интервале 10–60 нм. В работе [1] было предложено следующее эмпирическое уравнение для оценки плотности наночастиц вообще и УНТ, в частности:

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

где $d_{\text{УНТ}}$ – внутренний диаметр углеродной нанотрубки, а $D_{\text{УНТ}}$ и $d_{\text{УНТ}}$ даются в нанометрах.

Предложенные в работах [1] и [3] методики оценки величины $\rho_{\text{УНТ}}$ дают сильно различающиеся количественно (более чем в три раза), но сходные качественно зависимости $\rho_{\text{УНТ}}$ от диаметра УНТ $D_{\text{УНТ}}$. Так, оценки согласно уравнению (1) показали вариацию $\rho_{\text{УНТ}}$ в интервале 343–674 кг/м³ для $D_{\text{УНТ}}=10\text{--}60$ нм. Из приведенных значений $\rho_{\text{УНТ}}$ нетрудно видеть, что оба метода оценки этого параметра предполагают его увеличение в 1,7–1,8 раза в интервале $D_{\text{УНТ}}=10\text{--}60$ нм. Поэтому на рис. 1 приведены зависимости относительной плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$ как функции $D_{\text{УНТ}}$ для обоих методов расчета $\rho_{\text{УНТ}}$, где $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$ определена как отношение $\rho_{\text{УНТ}}/\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}$. Величина максимальной плотности углеродных нанотрубок $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}$ при расчете согласно уравнению (1) принята равной значению $\rho_{\text{УНТ}}$ при $D_{\text{УНТ}}=70$ нм, а при расчете согласно методике [3] – равной плотности исходного плотноупакованного материала (графита), для которого $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}=2250$ кг/м³ [3, 4]. Как следует из данных рис. 1, наблюдается симбатное изменение обеих зависимостей, а среднее расхождение результатов расчета обоими методами составляет ~ 10 %.

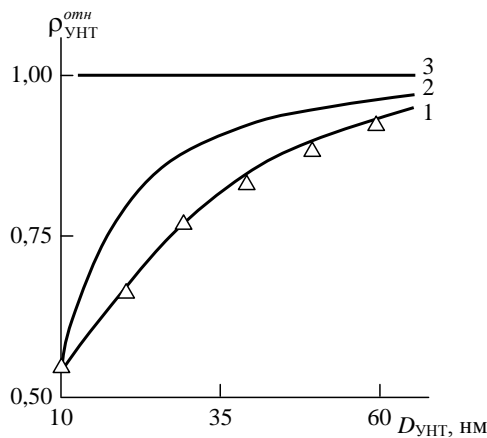


Рис. 1. Зависимости относительной плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$, рассчитанной согласно уравнению (1) (1) и методике [3] (2) от диаметра УНТ $D_{\text{УНТ}}$. Прямая 3 дает предельное значение $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}=1,0$

Трехкратное различие абсолютных величин $\rho_{\text{УНТ}}$, рассчитанных согласно методикам [3] и [1], обусловлено тем, что первая из указанных методик не учитывает реальную структуру поверхности углеродных нанотрубок, полагая ее совершенно гладкой, т. е. имеющей размерность 2. Как известно [1], размерность поверхности d_n углеродных нанотрубок можно определить с помощью уравнения

$$S_u = 1400 \left(\frac{D_{\text{УНТ}}}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (2)$$

где S_u – удельная поверхность углеродной нанотрубки, которая дается в м²/г, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Оценки согласно уравнению (2) показали, что величина $d_n=2,954$ для однослойных углеродных нанотрубок с $S_u=1300$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=10$ нм, $d_n=2,569$ для многослойных нанотрубок с $S_u=300$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=60$ нм и $d_n=2,01$ для углеродных микроволокон с $S_u=1$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=3000$ нм. Это означает, что поверхность однослойных УНТ имеет предельно высокую шероховатость (напомним, что для реальных твердых тел максимальная фрактальная размерность в трехмерном евклидовом пространстве равна 2,95 [5]), многослойные УНТ обладают промежуточной, но все еще высокой степенью шероховатости, тогда как гладкие поверхности с размерностью, близкой к евклидовой ($d=2$), имеют только микроволокна с диаметром микронного масштаба. Поэтому методика [3], предполагающая гладкую поверхность УНТ ($d_n=d=2$), т. е. плотное заполнение объема нанотрубки углеродом, дает завышенные значения ее плотности.

На рис. 2 представлено схематическое изображение продольного сечения углеродной нанотрубки, имеющей гладкую (евклидову) и шероховатую (фрактальную) поверхность. Эта схема наглядно демонстрирует различие в заполнении объема нанотрубки составляющим ее материалом (углеродом) и следующее отсюда различие плотности нанотрубки в предположении разной структуры ее поверхности.

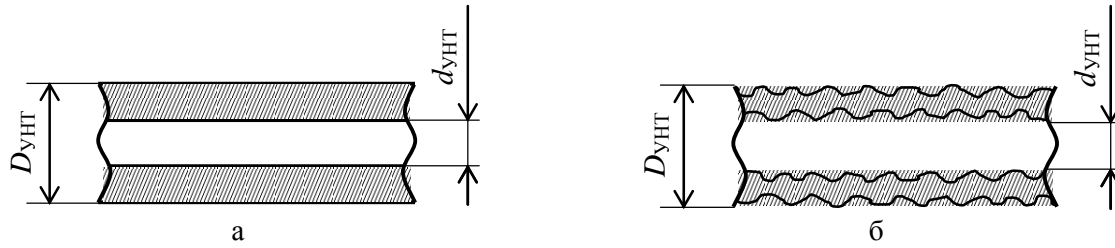


Рис. 2. Схематическое изображение продольного сечения углеродной нанотрубки с гладкой (евклидовой) (а) и шероховатой (фрактальной) (б) поверхностью

Авторы [6] предложили следующее уравнение для определения удельной поверхности частиц S_u :

$$S_u = \frac{6}{\rho_c D_c}, \quad (3)$$

где ρ_c и D_c – плотность и диаметр частицы, соответственно.

Расчет величины S_u согласно уравнению (3) при использовании значений $\rho_{УНТ}$, определенных согласно формуле (1), дал следующие результаты: $S_u=1667 \text{ м}^2/\text{г}$ для однослойных УНТ, $S_u=146 \text{ м}^2/\text{г}$ для многослойных УНТ и $S_u=0,86 \text{ м}^2/\text{г}$ для углеродных микроволокон. Использование этого же уравнения и величин $\rho_{УНТ}$, определенных согласно методике [3], дал следующие величины: $S_u=462, 46$ и $0,89 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Авторы [7] привели следующие типичные значения S_u для указанных наполнителей: $S_u=1300 \text{ м}^2/\text{г}$ для однослойных УНТ, $S_u=200 \text{ м}^2/\text{г}$ для многослойных УНТ и $S_u < 1 \text{ м}^2/\text{г}$ для углеродных микроволокон. Нетрудно видеть, что цитируемые величины S_u гораздо лучше согласуются с расчетом согласно уравнению (3) при использовании величины $\rho_{УНТ}$, определенной согласно формуле (1), чем оцененной с применением методики [3].

И в заключение рассмотрим влияние метода оценки величины $\rho_{УНТ}$ на точность определения свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Авторы [8] предложили следующее уравнение для описания свойств полимерных нанокompозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2\alpha\varphi_n, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и исходного матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), α – реальное аспектное отношение нанонаполнителя, φ_n – его объемное содержание.

В свою очередь, авторы [9] моделировали кольцеобразные структуры, формируемые УНТ в полимерной матрице нанокompозита, как макромолекулярные клубки разветвленного полимера, что позволило получить величину α для нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (ПП/УНТ). На рис. 3 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/УНТ. Величина φ_n рассчитывалась согласно хорошо известной формуле [1]

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

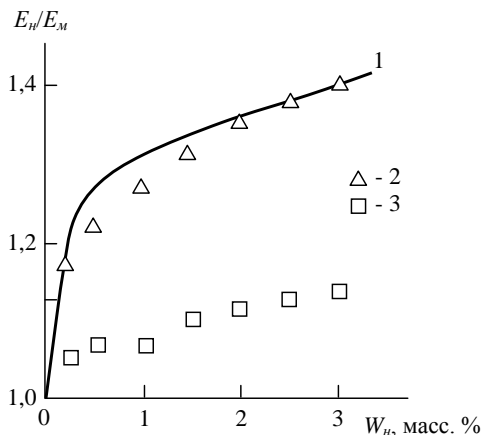


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанных согласно уравнению (4) (2, 3) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/УНТ. Величины φ_n рассчитаны согласно уравнению (5) с использованием величин $\rho_{УНТ}$, определенных согласно формуле (1) (2) и методике [3] (3)

Из графика рис. 3 следует, что при расчете φ_n согласно уравнению (5) с использованием опреде-

ленной из уравнения (1) плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}$ получено хорошее соответствие теории и эксперимента, тогда как этот же метод, применяющий оценку $\rho_{\text{УНТ}}$ согласно методике [3], дает заниженные значения степени усиления по сравнению с полученными экспериментально.

Выводы

Таким образом, сравнение двух методов расчета плотности углеродных нанотрубок показало их существенно количественное (примерно в три раза) различие. Это различие обусловлено непринятием в расчет реальной структуры поверхности углеродных нанотрубок согласно методике [3], что дает завышенные значения плотности и, следовательно, заниженные величины объемного содержания этого нанонаполнителя при его одинаковом массовом содержании. Столь большое различие абсолютных величин плотности может существенно сказываться при аналитическом описании свойств полимерных нанокompозитов.

Библиография

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
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, N 12. P. 4405–4420.
3. Thostenson E.T., Chou T.W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization. // *J. Phys. D*. 2003. V. 36, N 5. P. 573–582.
4. Свойства углерода. Электронный ресурс <http://chem100.ru/elem.php?n=6>.
5. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
7. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study // *Composites Sci. Techn.* 2005. V. 65, N 10. P. 2300–2313.
8. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Моделирование углеродных нанотрубок (нановолокон) как макромолекулярных клубков // *Известия ВУЗов. Физика*. 2015. Т. 58, № 8. С. 3–7.