

УДК 541.64:539.2

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ. АНАЛОГИЯ С ПОЛИМЕРНЫМ РАСТВОРОМ

© 2019 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹. *

¹Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 24.12.2018 г.

Принято к публикации 25.12.2018 г.

В рамках фрактальной физической химии расплав нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки рассматривается как аналог полимерного раствора, в котором полимерная матрица моделируется как растворитель, а кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок – как макромолекулярные клубки полимера. Дальнейшее применение фрактального варианта уравнения Марка–Куна–Хаувинка, разработанного для описания поведения полимерных растворов, дает хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений вязкости расплава нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки.

DOI: 10.1134/S0040364419030104

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], основной задачей физики полимеров является получение соотношений структура–свойства, поскольку любое свойство полимерных материалов в каждом их состоянии (растворе, расплаве, твердофазном состоянии) определяется структурой указанных материалов. В частности, ранее такой общий подход был успешно использован для описания вязкости расплава полимерных нанокomпозитов разных классов [2–4]. Авторы [5] применили для исследования структуры нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки современные экспериментальные методы и обнаружили, что углеродный нанонаполнитель формирует в полимерной матрице кольцеобразные структуры, которые являются аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей. Также высказано предположение, что свойства рассматриваемых полимерных нанокomпозитов определяются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице [6], которую наиболее удобно и физически строго можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью [2–4]. Упомянутые обстоятельства позволяют моделировать поведение расплава нанокomпозитов как поведение полимерных растворов, где кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок трактуются как макромолекулярные клубки, а полимерная матрица – как растворитель.

Целью настоящей работы является описание вязкости расплава нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках предложенной

трактовки с использованием фрактального варианта уравнения Марка–Куна–Хаувинка [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства “Каплен” марки 01 030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2.3–3.5 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу $\sim(2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4.5.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки “Таунит”, имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокomпозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0.25–3.0 мас. %.

Нанокomпозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при 463–503 К в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при 503 К и 43 МПа.

Вязкость расплава нанокomпозитов ПП/УНТ характеризовалась показателем текучести расплава (ПТР). Измерения ПТР выполнены на экструзионном пластометре UURT с диаметром капилляра 2.095 ± 0.005 мм при 513 К и нагрузке

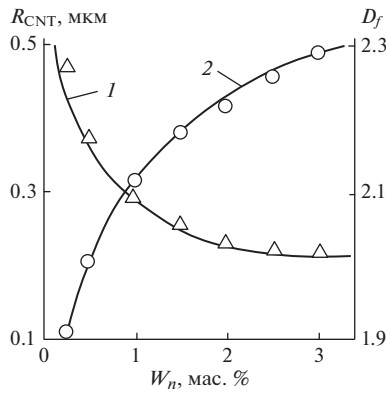


Рис. 1. Зависимости R_{CNT} (1) и D_f (2) кольцеобразных формирований УНТ от W_n для нанокompозитов ПП/УНТ.

2.16 кг. Образцы выдерживались при указанной температуре в течение 4.5 ± 0.5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [7] предложили фрактальный вариант хорошо известного уравнения Марка–Куна–Хауинка, которое связывает характеристическую вязкость полимерного раствора $[\eta]$ с молекулярной массой полимера MM :

$$[\eta] = \frac{2.91MM^{(d-D_f)/D_f}}{m_0^{d/D_f}}, \tag{1}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в данном случае $d = 3$); D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка; m_0 – молекулярная масса повторяющегося звена макромолекулы в г/моль, а коэффициент 2.91 вводится для согласования традиционно используемых в физикохимии полимеров единиц: $[\eta]$ дается в г/10 мин.

Рассмотрим определение параметров, входящих в уравнение (1), применительно к нанокompозитам ПП/УНТ. В качестве вязкости расплава η нанокompозитов принята обратная величина ПТР. Молекулярная масса УНТ MM может быть определена согласно общему соотношению [2]

$$MM = V_{CNT}\rho_n N_A,$$

где V_{CNT} – объем углеродной нанотрубки, моделируемой полым цилиндром; ρ_n – ее плотность в кг/м³; N_A – число Авогадро.

Величина ρ_n оценивается для наночастиц следующим образом [2]:

$$\rho_n = 188(D_{CNT})^{1/3},$$

где D_{CNT} – диаметр углеродной нанотрубки в нм.

Радиус кольцеобразных структур УНТ R_{CNT} , который является аналогом радиуса инерции R_g

макромолекулярного клубка, рассчитан с помощью уравнения [2]

$$\phi_n = \frac{\pi L_{CNT} r_{CNT}^2}{(2R_{CNT})^3}, \tag{2}$$

где ϕ_n – объемное содержание нанонаполнителя, L_{CNT} и r_{CNT} – длина и радиус углеродной нанотрубки соответственно.

Величина ϕ_n определяется согласно хорошо известной формуле [2]

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n},$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя.

Расчет R_{CNT} согласно уравнению (2) показал ее снижение по мере роста ϕ_n . При наибольших из использованных значениях ϕ_n , соответствующих $W_n = 3.0$ мас. %, указанная зависимость имеет тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеобразными структурами УНТ своих минимальных значений R_{CNT} . По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности D_f (D_f^{lim}), которая определяется согласно уравнению [2]

$$D_f^{lim} = 4(d + 1)/7.$$

Для $d = 3$ величина $D_f^{lim} = 2.286$.

Далее для оценки D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирования макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц R_{ag} [2]:

$$R_{ag} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \tag{3}$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в (3) можно определить при следующих условиях: $R_{ag} = R_{CNT}$, $c_0 = \phi_n$ и $D_f = D_f^{lim}$. Значения R_{CNT} и ϕ_n приняты при $W_n = 3.0$ мас. %. Как показали оценки согласно указанному соотношению, D_f растет по мере увеличения ϕ_n (уменьшения R_{CNT}) от 1.91 до 2.29 для рассматриваемых нанокompозитов. Полученные описанными выше методами зависимости $R_{CNT}(W_n)$ и $D_f(W_n)$ приведены на рис. 1.

И, наконец, величина m_0 определена с помощью уравнения [9]

$$D_f = 3 - 3.13 \times 10^{-3} m_0. \tag{4}$$

Уравнение (4) имеет определенный физический смысл и демонстрирует общую для поли-

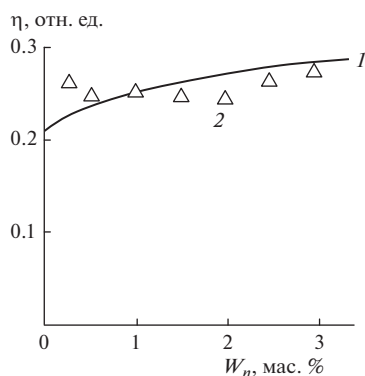


Рис. 2. Зависимости рассчитанной (1) согласно уравнению (1) и полученной экспериментально (2) вязкости расплава η от W_n для нанокompозитов ПП/УНТ.

мерных цепей тенденцию — повышение жесткости этих цепей, характеризуемое ростом m_0 , приводит к снижению D_f . При достаточно больших значениях m_0 (~600 г/моль) полимерная макромолекула стремится к стержневидной форме ($D_f \rightarrow 1$), типичной для жесткоцепных полимеров, а при малых m_0 $D_f \rightarrow 3$, что характеризует плотноупакованную глобулу. Коэффициент 3.13×10^{-3} справедлив при измерении m_0 в единицах г/моль.

На рис. 2 приведено сравнение экспериментальных, т.е. полученных как ПТР⁻¹, и рассчитанных согласно уравнению (1) (где для количественного согласования использован постоянный коэффициент 13) зависимостей η от W_n для рассматриваемых нанокompозитов. Фрактальный вариант уравнения Марка–Куна–Хаувинка (1) хорошо описывает экспериментальную зависимость вязкости расплава от содержания нанонаполнителя (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 6.5%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показали, что расплав нанокompозитов полимер/углеродные

нанотрубки может быть описан как полимерный раствор, в котором роль макромолекулярных клубков играют кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок, а растворителя — полимерная матрица. Уравнение Марка–Куна–Хаувинка, разработанное для полимерных растворов, позволяет корректно описать изменения вязкости расплава нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки при вариации содержания нанонаполнителя и его структуры. Повышение фрактальной размерности кольцеобразных структур углеродных нанотрубок в полимерной матрице (их компактизация) приводит к увеличению вязкости расплава рассматриваемых нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
2. *Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З.* Фрактальная модель вязкости расплава нанокompозитов полипропилен-углеродные нанотрубки // ТВТ. 2012. Т. 50. № 6. С. 785.
3. *Долбин И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К.* Структурная модель огнестойкости нанокompозитов полимер/органоглина // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 585.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Моделирование углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков — вязкость расплава // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 830.
5. *Schaefer D.W., Justice R.S.* How Nano are Nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
6. *Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B.* Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4. № 10. P. 2071.
7. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Фрактальный вариант уравнения Марка–Куна–Хаувинка // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 115.
8. *Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E.* The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. Toronto, New Jersey: Apple Acad. Press, 2014. 316 p.
9. *Козлов Г.В., Долбин И.В., Заиков Г.Е.* Фрактальные модели для анализа поведения полимерных растворов // *Прикл. аналит. химия*. 2012. Т. 3. № 2. С. 18.