

УДК 541.64:547.458.02

## СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ: УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛУБКИ

© 2020 г. Л. Б. Атлуханова<sup>1</sup>, Г. В. Козлов<sup>2</sup>, И. В. Долбин<sup>2</sup>. \*<sup>1</sup>Дагестанский государственный медицинский университет, г. Махачкала, Россия<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

\*E-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принято к публикации 24.12.2019 г.

Предложена структурная модель вязкости расплава нанокomпозитов полимер–углеродные нанотрубки, в которой углеродные нанотрубки моделируются как аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимеров. Такой подход позволяет определить реальную степень анизотропии этого нанонаполнителя. Использование степени анизотропии позволяет достаточно точно предсказать вязкость расплава рассматриваемых нанокomпозитов. Формирование такой специфической структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице приводит к двукратному снижению вязкости расплава по сравнению с нанокomпозитами, имеющими в составе линейные углеродные нанотрубки.

DOI: 10.31857/S0040364420020015

### ВВЕДЕНИЕ

Органические полимеры являются семейством материалов, которые стали доминирующими в последнее столетие. Для дальнейшего улучшения их функциональных характеристик и расширения области применения часто добавляется вторая фаза с целью получения полимерных композитов. В этом смысле углеродные нанотрубки (УНТ) идеально подходят на роль второй фазы (нанонаполнителя) в силу уникальных структуры и свойств [1].

Как правило, разработка композиционных материалов основана на компромиссе между разными группами их характеристик: механических, электрических, теплофизических, реологических и т.п. Относительно реологических свойств следует отметить, что введение в полимер больших количеств микронаполнителей (стекло- и углеродных волокон, сажи, мела, талька и т.п.) часто приводит к существенному повышению вязкости их расплава, что делает затруднительной и даже невозможной переработку этих материалов на стандартном оборудовании для полимеров. При использовании в качестве второй фазы наночастиц эта ситуация изменяется в силу двух факторов: малого содержания нанонаполнителя в нанокomпозите и специфики их структуры [2]. Для анизотропных 1D- и 2D-нанонаполнителей, к которым относятся углеродные нанотрубки и графены соответственно, большую роль в определении вязкости расплава нанокomпозитов с дан-

ными нанонаполнителями играет степень анизотропии последних [3, 4]. Этот показатель можно охарактеризовать аспектным отношением  $\chi$ , т.е. отношением длины к диаметру (толщине). Однако неизбежные при изготовлении нанокomпозитов процессы агрегации нанонаполнителя приводят к тому, что реальное аспектное отношение нанонаполнителя (точнее, его агрегатов) в полимерной матрице будет существенно отличаться от номинального. Кроме того, разная исходная форма 1D- и 2D-нанонаполнителей определяет разные формы их агрегации. Так, углеродные нанотрубки (1D-нанонаполнитель) в силу своей высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости образуют кольцеобразные формирования [5–10], которые являются структурным аналогом макромолекулярного клубка разветвленных полимеров [11], а графены (2D-нанонаполнитель) формируют “пачки” (тактоиды), состоящие из нескольких параллельно уложенных пластин [12]. Это обстоятельство определяет и разные способы оценки реальной величины параметра  $\chi$  для рассматриваемых нанонаполнителей. Формирование тактоидов графена снижает реальную величину  $\chi$ , поскольку при приблизительно постоянной длине пластины графена толщина тактоида растет пропорционально числу составляющих его пластин [12]. Определение реальной величины  $\chi$  для УНТ несколько сложнее. Важно отметить, что в случае УНТ физически строгая характеристика структуры их кольцеобразных фор-

мирований, а именно фрактальная размерность  $D_f$  является однозначной функцией реальной степени анизотропии  $\chi$  [13].

Целью настоящей работы является разработка модели вязкости расплава нанокмозитов полимер–углеродные нанотрубки, в которой углеродные нанотрубки рассматриваются как структурный аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимерных макромолекул [2, 11] для учета их реального структурного состояния в полимерной матрице нанокмозита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства “Каплен” марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу  $\sim(2-3) \times 10^5$  и индекс полидисперсности 4.5.

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

Нанокмозиты ПП–УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве в двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42 (производство ФРГ). Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об./мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TSP MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при 503 К и 43 МПа.

Вязкость расплава нанокмозитов ПП–УНТ характеризовалась показателем текучести расплава (ПТР). Измерения ПТР выполнены на экструзионном пластометре UURT-5 с диаметром капилляра  $2.095 \pm 0.005$  мм при температуре 513 К и нагрузке 2.16 кг. Образцы выдерживались при указанной температуре в течение  $4.5 \pm 0.5$  мин. Каждая экспериментальная точка представляет собой усреднение пяти результатов для разных образцов со средней погрешностью  $\pm 5\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

УНТ обладают очень высоким продольным модулем упругости (порядка 1 ТПа), но низкой поперечной жесткостью и высокой степенью анизотропии [5–11]. Это приводит к образованию ими кольцеобразных формирований радиусом  $R_{CNT}$ , который эквивалентен радиусу инерции макромолекулярного клубка  $R_g$ . Определить  $R_{CNT}$  можно с помощью следующего уравнения [14]:

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

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

Величина  $\varphi_n$  определялась согласно хорошо известной формуле [14]

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

где  $W_n$  и  $\rho_n$  – массовое содержание (в мас. %) УНТ и их плотность (в кг/м<sup>3</sup>).

В случае наночастиц значение  $\rho_n$  определяется согласно следующему уравнению [14]:

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

где  $D_{CNT}$  – наружный диаметр углеродной нанотрубки (в нм).

Реальная степень анизотропии УНТ в полимерной матрице с учетом образования кольцеобразных формирований характеризуется аспектным отношением  $\chi$ , которое определяется следующим образом [15]:

$$\chi = \frac{A}{D_{CNT}},$$

где  $A$  – длина сегмента “жесткости” кольцеобразных формирований УНТ (аналог сегмента Куна для макромолекулярного клубка), которая определяется уравнением [15]

$$R_{CNT}^2 = AL_{CNT}/6.$$

Относительную вязкость расплава  $\eta_m$  для анизотропных нанонаполнителей можно определить согласно формуле, полученной на базе уравнения Эйнштейна [16]:

$$\eta_m = 1 + k_1 \varphi_n, \quad (1)$$

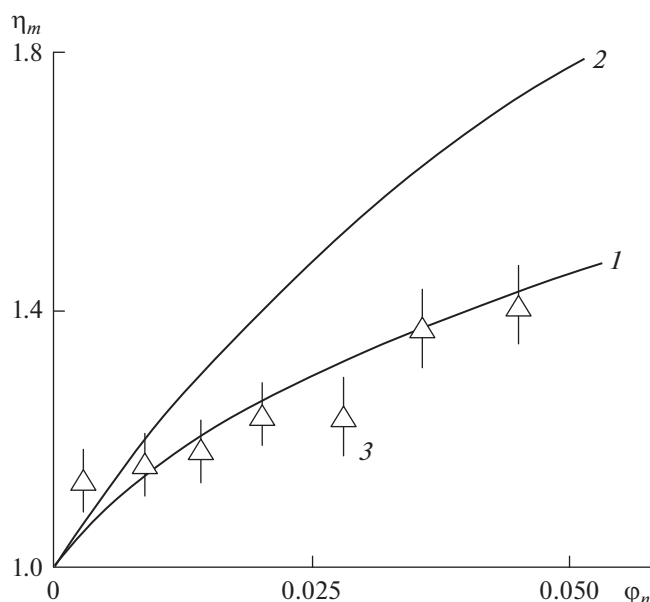
где коэффициент  $k_1$  рассчитывается следующим образом [16]:

$$k_1 = \frac{\chi}{2 \ln(2\chi) - 3} + 2. \quad (2)$$

Как хорошо известно [17], увеличение абсолютной величины ПТР означает снижение вязкости расплава и поэтому экспериментальное значение относительной вязкости расплава  $\eta_m^e$  определялось как отношение

$$\eta_m^e = \frac{ПТР_m}{ПТР_n},$$

где  $ПТР_m$  и  $ПТР_n$  – показатели текучести расплава матричного полимера и нанокмозита соответственно.



Зависимости относительной вязкости расплава  $\eta_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\phi_n$  для нанокомпозитов ПП–УНТ: 1 – результаты расчета по (1) для кольцеобразных формирований, 2 – по (2) для линейных УНТ, 3 – экспериментальные данные.

На рисунке приведено сравнение полученной экспериментально  $\eta_m^e(\phi_n)$  и рассчитанной по уравнениям (1) и (2)  $\eta_m(\phi_n)$  зависимостей относительной вязкости расплава от объемного содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов ПП–УНТ. Между экспериментом и теоретическим расчетом получено хорошее соответствие (среднее расхождение – менее 4%). Указанное соответствие подтверждает корректность как трактовки структуры УНТ в полимерной матрице нанокомпозита в форме кольцеобразных формирований, так и расчета их реальной степени анизотропии. Отметим, что использованная методика расчета аспектного отношения УНТ для нанокомпозитов ПП–УНТ позволила достаточно точно прогнозировать их степень усиления  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно) [15].

Выполним теоретическую оценку для двух предельных случаев в рамках предложенной трактовки. Если предположить, что УНТ в полимерной матрице нанокомпозита не образуют кольцеобразных формирований, а остаются линейными одномерными объектами, то для них  $\chi = L_{CNT}/D_{CNT} \approx 44.5$  и тогда расчет по (1) и (2) дает зависимость  $\eta_m(\phi_n)$ , обозначенную на рисунке кривой 2. В этом случае теоретические значения  $\eta_m$  существенно (примерно в 2 раза) превышают экспериментально полученные величины  $\eta_m^e$ . Иначе говоря, образование кольцеобразных формиро-

ваний УНТ снижает их реальную степень анизотропии по сравнению с номинальной и это приводит к уменьшению вязкости расплава нанокомпозитов.

В качестве второго примера рассмотрим микрокомпозит, наполненный стекловолокном с типичным диаметром 7–9 мкм и длиной 3 мм с объемным содержанием 0.20 [18]. Согласно уравнению (1) получим  $k_1 = 36.6$  при  $\chi = 375$  и согласно (2)  $\eta_m = 8.3$ , т.е. вязкость расплава соответствующего микрокомпозита по сравнению с матричным полимером больше почти на порядок. Очевидно, что этот эффект существенно затруднит переработку микрокомпозита на стандартном литейном оборудовании.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная структурная трактовка дает корректное описание вязкости расплавов нанокомпозитов ПП–УНТ с анизотропным нанонаполнителем. Данный результат подтверждает образование кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозитов. Этот структурный эффект приводит к снижению степени анизотропии по мере роста содержания нанонаполнителя и определяет уменьшение вязкости расплава примерно вдвое.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun X., Sun H., Li H., Peng H. Developing Polymer Composite Materials: Carbon Nanotubes or Graphene? // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 37. P. 5153.
2. 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.
3. Kharchenko S.B., Douglas J.F., Obrzut J., Grulke E.A., Migler K.B. Flow-induced Properties of Nanotube-filled Polymer Materials // Nature Mater. 2004. V. 3. № 8. P. 564.
4. Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Macosko C.W. Quantifying Dispersion of Layered Nanocomposites Via Melt Rheology // J. Rheol. 2007. V. 51. № 3. P. 429.
5. Shaffer M.S., Windle A.H. Analogies between Polymer Solutions and Carbon Nanotube Dispersions // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6864.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование углеродных нанотрубок и нановолокон как макромолекулярных клубков для оценки степени упрочнения нанокомпозитов // Прикл. физика. 2018. № 1. С. 53.
7. Shao L.H., Luo R.Y., Bai S.L., Wang J. Prediction of Effective Moduli of Carbon Nanotube-reinforced Composites with Waviness and Debonding // Composite Struc. 2009. V. 87. № 3. P. 274.
8. Shady E., Gowayed Y. Effect of Nanotube Geometry on the Elastic Properties of Nanocomposites // Composites Sci. Techn. 2010. V. 70. № 10. P. 1476.

9. *Omidi M., Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasteh R.* Prediction of the Mechanical Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites Using a New form of the Rule of Mixtures // *Carbon*. 2010. V. 48. № 11. P. 3218.
10. *Martone A., Faiella G., Antonucci V., Giordano M., Zarrelli M.* The Effect of the Aspect Ratio of Carbon Nanotubes on their Effective Reinforcement Modulus in an Epoxy Matrix // *Composites Sci. Techn.* 2011. V. 71. № 8. P. 1117.
11. *Schaefer D.W., Justice R.S.* How Nano Are Nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
12. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Механизмы роста и структура кластеров 2D-нанонаполнителя в полимерных средах // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 1. С. 178.
13. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* Моделирование углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков в нанокompозитах со стеклообразной полимерной матрицей // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 250.
14. *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 Sci. Techn.: Int. J.* 2012. V. 3. № 2. P. 99.
15. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. № 6. С. 72.
16. *Corcione C.E., Freuli E., Maffezzoli M.* The Aspect Ratio of Epoxy Matrix Nanocomposites Reinforced with Graphene Stacks // *Polymer Eng. Sci.* 2013. V. 53. № 3. P. 531.
17. *Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б.* Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
18. *Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E.* Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. N.Y.: Nova Sci. Publ., Inc., 2011. 223 p.