

## Моделювання структурної релаксації в області склування композиційних полімерних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками

Роман Дінжос<sup>1</sup>, Наталія Фіалко<sup>2</sup>, Едуард Лисенков<sup>3</sup>, Раїса Навронська<sup>4</sup>

<sup>1</sup> к. ф.-м. н., доцент, Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського, вул. Нікольська, 24, Миколаїв, e-mail: dinzhos@mail.ru, ealisenkov@mail.ru

<sup>2</sup> чл.-кор. НАНУ, д. т. н., професор, Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Желябова, 2-а, Київ, e-mail: nmfialko@ukr.net

<sup>3</sup> к. ф.-м. н., Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського, вул. Нікольська, 24, Миколаїв, e-mail: ealisenkov@mail.ru

<sup>4</sup> к. т. н., с. н. с., Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Желябова, 2-а, Київ, e-mail: nmfialko@ukr.net

*За допомогою методу диференціальної сканувальної калориметрії вивчено вплив вуглецевих нанотрбок (ВНТ) на кінетику ентальпійної релаксації поліметилметакрилату (ПММА). Запропоновано удосконалену феноменологічну модель для опису структурної релаксації аморфних полімерів в області склування. Були отримані кінетичні параметри релаксації ентальпії для чистого ПММА та нанокомпозитів, що містили від 0,2 до 2 мас. % вуглецевих нанотрбок. За змінами кінетичних параметрів релаксації встановлено факт утворення нескінченного кластера ВНТ. Вивчено особливості впливу структури полімерних композитів на їх теплофізичні властивості.*

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, моделювання структурної релаксації, полімерні нанокомпозити, склування, поліметилметакрилат.

**Вступ.** На сьогодні більшість виробів теплоенергетичного комплексу створюється на основі полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), які містять мікророзмірні частинки, такі як сажа, скловолокно, крейда тощо. Останнім часом у літературі з'явилися роботи, у яких йдеться про створення ПКМ, що містять нанорозмірні наповнювачі [1]. Використання наноаповнювачів дозволяє створити ПКМ з комплексом функціональних характеристик, подібним до комплексу характеристик ПКМ з мікророзмірними частинками, але за набагато меншого вмісту наповнювача.

У разі використання виробів теплоенергетичного комплексу у відповідних технологічних циклах одною з важливих характеристик цих конструкцій є температура розм'якшення. За наближення температур робочих циклів, у яких використовуються ці вироби, виготовлені з полімерних композитів, до вказаної температури призведе до незворотних процесів і руйнації виробу. Тому вивчення структурної релаксації аморфних полімерів в області склування має значний практичний інтерес.

Одним із найефективніших методів оцінки сегментальної рухливості в аморфних полімерах є дослідження кінетики релаксації ентальпії за склування [2-5]. Завдяки таким дослідженням вдається вивчити мобільність полімерних ланцюгів і виокремити відмінності у структурі та релаксаційній поведінці полімерів певного гомологічного ряду [6]. Саме таким чином у роботі [7] було оцінено різницю в рухливості сітчастих полімерів аналогічного хімічного складу, але з різною функціональністю складових мономерів. У праці [8] показано, що навіть незначна зміна співвідношення компонентів епоксидного полімеру здатна вплинути на кінетику ентальпійної релаксації, а, отже, і на мобільність полімерних ланцюгів.

Теоретичною основою аналізу є уявлення про те, що під час охолодження рівноважного розплаву від температури  $T_1 \gg T_g$  (де  $T_g$  — температура склування) з постійною швидкістю охолодження  $q^- = dT/dt$  настає момент, коли швидкість структурних перетворень у розплаві, яка визначається тепловою рухливістю молекул або сегментів полімерного ланцюга, починає відставати від  $q^-$ , і тому подальше охолодження зразка призводить до відхилення його «миттєвої» структури від рівноважної. Тобто, за достатньо низької температури  $T_2 < T_g$  у склоподібному зразку буде отримано структуру, яка мала рівноважний розплав за деякої умовної ( $T_f$ ) температури  $T_2 < T_f \approx T_g$  [9].

Метою пропонованої роботи є адаптування класичної феноменологічної моделі для опису структурної релаксації ненаповненого аморфного полімеру, на прикладі поліметилметакрилату (ПММА) до моделювання полімерних нанокомпозитів, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ).

## 1. Об'єкти та методи дослідження

Для дослідження використовувався аморфний поліметилметакрилат і композити, які містили від 0,2 до 2 мас. % ( $\omega$ ) вуглецевих нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки (виробник ВАТ «Спецмаш» (Україна)) виготовлені методом хімічно-парофазного осадження з етилену [10] Вміст мінеральних домішок складає  $\sim 0,1$  %. Питома площа поверхні  $S$  ВНТ, визначена адсорбцією  $N_2$ , становить  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ . Зовнішній діаметр ВНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіяння рентгенівських променів, становить 20 нм, довжина  $1 \div 5$  мкм, товщина стінок  $\sim 5$  нм [11].

Дослідження проводилися на диференціально скануючому калориметрі Perkin Elmer DSC 2, модифікованому й оснащеному пакетом прикладних програм фірмою IFA GmbH. Спочатку зразки нагрівалися до температури 450 К, після 10 хвилин очікування відбувалося попереднє охолодження від  $T' = 450$  К до  $T'' = 300$  К зі швидкістю  $q^- = 1, 5, 10, 20$  К/хв.; після витримки 10 хвилин зразок нагрівали зі швидкістю  $q^+ = 20$  К/хв.

## 2. Результати та їх обговорення

Під час охолодження рівноважного розплаву полімеру від температури  $T' \gg T_g$  ( $T_g$  — температура склування) з постійною швидкістю  $q = dT/dt$  температурна залежність теплоємності полімеру у в'язкотекучому стані підпорядковується лінійному закону:

$$C_e(T) = \bar{C}_e + k_e(T - \bar{T}_e), \quad (1)$$

де  $\bar{C}_e, \bar{T}_e$  — координати середньої точки відрізка рівноважного стану розплаву,  $k_e$  — коефіцієнт, який чисельно рівний тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки  $C_e(T)$ .

За подальшого охолодження з тією ж швидкістю до  $T'' \ll T_g$  залежність теплоємності в склоподібному стані також має лінійний характер:

$$C_g(T) = \bar{C}_g + k_g(T - \bar{T}_g). \quad (2)$$

Тут  $\bar{C}_g, \bar{T}_g$  — координати середньої точки відрізка кривої (зразок знаходиться в склоподібному стані; крива не може мати склоподібних відрізків),  $k_g$  — коефіцієнт, який чисельно рівний тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки  $C_g(T)$ .

На рис. 1 наведені результати дослідження теплоємності ПММА ( $T_g = 395$  К). Швидкості попереднього охолодження від  $T' = 440$  К до  $T'' = 300$  К становили  $q^- = 1, 5, 10, 20$  К/хв; після витримки упродовж 10 хвилин зразок нагрівали зі швидкістю  $q^+ = 20$  К/хв. У табл. 1 наведені параметри рівнянь (1) і (2), які були отримані шляхом усереднення результатів, отриманих для всіх швидкостей попереднього охолодження.

З рис. 1. видно, що склування зразка супроводжується процесом ентальпійної релаксації у вигляді піку з максимумом у точці  $T_{max}$ , який проявляється у надлишкових значеннях теплоємності  $C_n = C - C_e$  за температур  $T \geq T_g$ . Надлишкову ентальпію такого процесу розраховували за формулою (рис. 2, табл. 2):

$$H_n = \int_{T_2}^{T_1} (C - C_e) dT. \quad (3)$$

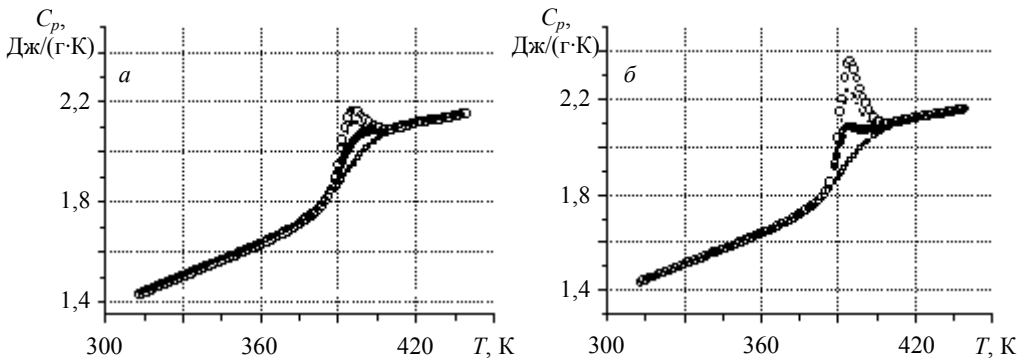


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності зразка ПММА-0 (а) та ПММА-0,5 (б).

○ — 1 К/хв; ■ — 5 К/хв.; ● — 10 К/хв.; □ — 20 К/хв.

Таблиця 1

Параметри рівнянь (1) і (2)

Зразок	Питома теплоємність, Дж / г·К	Температурний інтервал, К	$\bar{C}$ , Дж / г·К	$\bar{T}$ , К	$k$ , Дж / г·К <sup>2</sup>
ПММА-0	$C_e(T)$	410-440	2,12	425	0,0021
	$C_g(T)$	313-376	1,56	344	0,0044
ПММА-0,3	$C_e(T)$	411-440	2,13	425	0,00206
	$C_g(T)$	313-372	1,56	342	0,00434
ПММА-0,5	$C_e(T)$	409-440	2,12	424	0,00211
	$C_g(T)$	313-376	1,57	344	0,0044
ПММА-0,8	$C_e(T)$	408-440	2,13	424	0,00212
	$C_g(T)$	313-374	1,57	343	0,0044
ПММА-1	$C_e(T)$	408-440	2,13	424	0,0021
	$C_g(T)$	313-467	1,57	343	0,0043
ПММА-1,5	$C_e(T)$	410-440	2,14	425	0,0023
	$C_g(T)$	313-374	1,58	343	0,0044
ПММА-2	$C_e(T)$	408-440	2,15	424	0,00195
	$C_g(T)$	313-375	1,59	344	0,00439

З рис. 2 видно, що у разі вмісту ВНТ 0,5 мас. % спостерігається значний приріст надлишкової ентальпії. Це свідчить про те, що за такого вмісту ВНТ

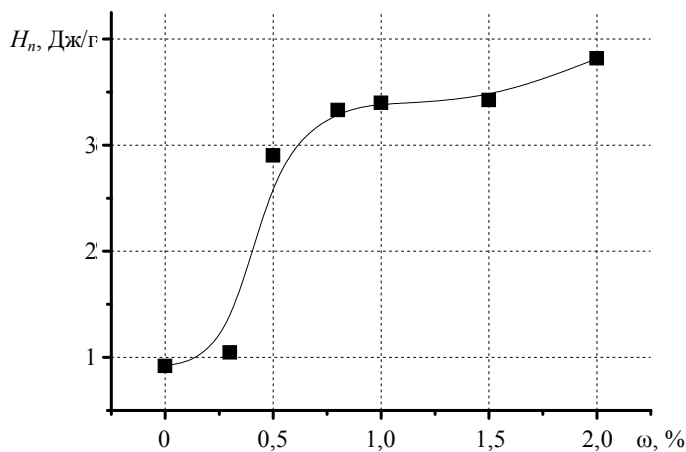


Рис. 2. Залежності надлишкової ентальпії від відсоткового вмісту (ω) ВНТ у системі для швидкості охолодження 1 К/хв

утворюється структура, яка в енергетичному плані є стабільніша, ніж за меншого вмісту ВНТ. Це означає, що ВНТ створюють внаслідок великої питомої поверхні таку локалізацію ламелей ПММА в обмеженому просторі, яка енергетично є більш вигідною порівняно з чистою матрицею.

Для аналізу отриманих даних із релаксації ентальпії за склування було використано модель Мойніхена (рівняння (4)).

Теоретичною основою процесу переходу розплав–скло слугує уявлення про те, що в процесі охолодження рівноважного розплаву за деякої температури  $T \geq T_g$  швидкість структурних перебудов у розплаві починає запізнюватися за швидкістю охолодження  $q^-$ . Тоді все зводиться до знаходження деякої «умовної» (ефективної) температури  $T_f$  [9]. Температурна залежність структурного параметра  $T_f$  описується рівнянням [9, 12]

$$T_f = T_1 + \int_{T_1}^T \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \int_{T'}^T dT'' / q\tau \right)^\beta \right] \right\} dT', \quad (4)$$

де  $\tau = A \exp \{ X\Delta E / RT + (1 - X)\Delta E / RT_f \}$  — час релаксації,  $\Delta E$  — відповідна енергія активації,  $R$  — газова стала,  $0 < X < 1$  — параметр нелінійності процесу,  $0 < \beta < 1$  — феноменологічний параметр ширини спектра часів релаксації,  $A$  — емпіричний коефіцієнт,  $dT'$ ,  $dT''$  — прирости температури, величина яких визначається точністю апроксимації, що вимагається теорією.

Якщо за феноменологічну характеристику структурного стану зразка вибрати його відносну ентальпію  $\Delta H$ , то її значення, наприклад для  $T'$ , можна знайти з виразу:

$$\Delta H(T') = \Delta H(T_f) - \int_{T'}^T (d\Delta H / dT_g) dT. \quad (5)$$

З урахуванням стандартного визначення теплоємності  $C = d\Delta H / dT$ , рівняння (5) можна переписати у вигляді:

$$\int_{T_1}^{T_f} (C_e - C) dT_f = \int_{T_1}^{T'} (C - C_g) dT. \quad (6)$$

Після диференціювання рівняння (6) отримаємо:

$$\left. \frac{dT_f}{dT} \right|_T = \frac{(C - C_g) \Big|_T}{(C_e - C_g) \Big|_{T_f}}. \quad (7)$$

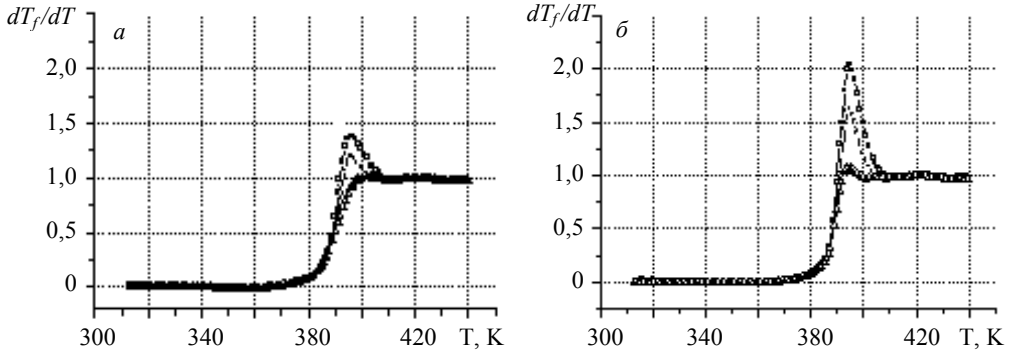


Рис. 3. Температурна залежність похідної від фіктивної температури зразка ПММА-0 (а) та ПММА-0,5 (б): □ — 1 К/хв; ○ — 5 К/хв; Δ — 10 К/хв

На рис. 3 наведено експериментальні дані для зразків ПММА-0 і ПММА-0,5. Таким чином, задача зводиться до знаходження параметрів рівняння (4), які б забезпечували мінімальне відхилення експериментальних і теоретичних значень приведеної теплоємності, яка визначається рівнянням (7).

З рис. 3 видно, що за нагрівання зразка перехід із склоподібного стану  $\left(\frac{dT_f}{dT} = 0\right)$  у розплав  $\left(\frac{dT_f}{dT} = 1\right)$  не підпорядковується адитивній закономірності, а

спостерігається релаксаційний ефект, величина якого  $\xi = \int \frac{(C - C_g)}{(C_e - C_g)} dT$  зростає зі

зменшенням швидкості попереднього охолодження.

Значення  $T_f$  для різних швидкостей охолодження знаходили шляхом обробки експериментальних значень  $\xi$  з урахуванням закону збереження внутрішньої енергії. Відповідні дані подано в табл. 2.

Для визначення енергії активації структурної релаксації речовини  $\Delta E/R$  використовували формулу [7]

$$\frac{d \ln |q^-|}{d(1/T_f)} \approx \frac{\Delta E}{R}. \quad (8)$$

Значення коефіцієнта  $A$  (наведено в табл. 2) визначали так

$$\ln A \cong -\frac{\Delta E}{RT_{\max}} \quad (9)$$

Таблиця 2

Параметри рівняння (4) для системи ПММА/ВНТ

Зразок	$q^-$ , К/хв	$H_n$ , Дж/г	$T_{max}$ , К	$T_f$ , К	$\ln A$	$\Delta E/R$ , кмоль·К
ПММА-0	1	0,92	396	589	99,27	39,31
	5	0,6	396	578	99,27	
	10	0,42	402	511	97,77	
ПММА-0,3	1	1,04	395	592	30,92	80,57
	5	0,69	395	579	30,92	
	10	0,2	398	510	30,71	
ПММА-0,5	1	2,91	395	613	108,62	109,56
	5	1,77	394	594	108,92	
	10	0,17	394	529	108,92	
ПММА-0,8	1	3,30	395	611	92,73	36,61
	5	2,08	395	593	92,73	
	10	0,38	395	530	92,73	
ПММА-1	1	3,35	395	607	16,68	6,59
	5	2,31	394	590	16,72	
	10	0,64	394	524	16,72	
ПММА-1,5	1	3,37	394	603	58,93	23,21
	5	2,36	394	587	58,93	
	10	0,89	394	522	58,93	
ПММА-2	1	3,82	395	601	68,28	26,96
	5	2,81	394	590	68,47	
	10	0,89	393	521	68,67	

З рис. 4 видно, що у разі збільшення вмісту ВНТ у нанокompозиті до 0,5 мас. % спостерігається поступове збільшення енергії активації (рис. 4а) й ефективної температури  $T_f$  (рис. 4б) за склування. За досягнення вмісту наповнювача 0,5 мас. % спостерігається максимум. У разі подальшого збільшення вмісту наповнювача відбувається різке зменшення енергії активації за склування.

Це можна пояснити тим, що у нанокompозиті ПММА-0,5 утворюється нескінченний кластер частинок ВНТ. Вуглецеві нанотрубки створюють умови для того, щоб молекули ПММА займали більш вигідні положення в просторі.

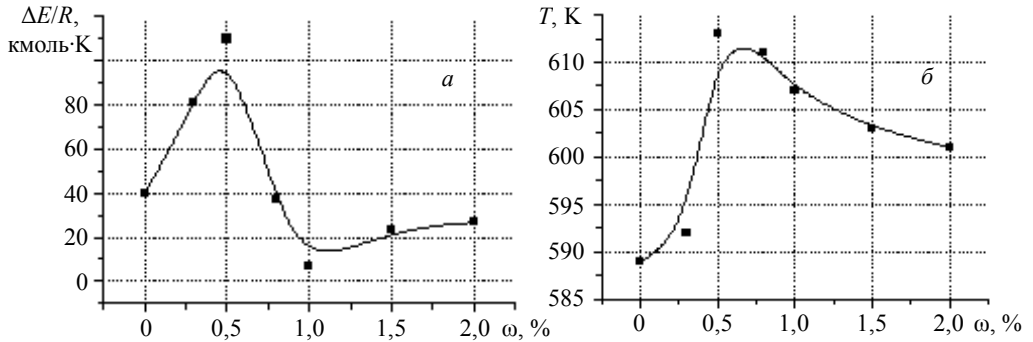


Рис. 4. Концентраційна залежність параметрів рівняння (4):  
а — енергії активації структурної релаксації; б — ефективної температури  
(швидкість охолодження 1 К/хв)

Для того, щоб розморозити рухливість, необхідно витратити більшу енергію активації. Після утворення нескінченного кластеру частинок із ВНТ, вони створюють стеричні перешкоди для молекул ПММА, які в просторі обмежують їх розташування. Існує мала ймовірність того, що молекули можуть зайняти найменш вигідне енергетичне положення.

**Висновки.** З отриманих результатів випливає, що процес ентальпійної релаксації за склування системи ПММА/ВНТ в цілому можна з достатньою точністю описати у рамках моделі Мойніхена.

Було встановлено, що найбільш енергетично стійка структура отримується за наповнення 0,5 %. Це пов'язано з утворенням провідного кластеру з частинок ВНТ.

Ця феноменологічна модель показує, за розвиненої поверхні ВНТ (утворення нескінченного провідного кластеру),  $T_f$  приймає найбільше значення. Це свідчить про те, що провідний кластер, який утворюється, створює області локалізації ламелей ПММА, де вони займають такий стан, який відповідає мінімуму енергії (принцип мінімуму енергії).

## Література

- [1] Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Review article / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // Progress in Polymer Science. — 2010. — Vol. 35. — P. 357-401.
- [2] Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования. 1. Решение основного уравнения и его исследование // Журн. Техн. физики. — 1956. — Т. 26, № 10. — С. 2204-2222.
- [3] Wunderlich B., Bodily D. M., Kaplan M. N. Theory and Measurements of the Glass-Transformation Interval of Polystyrene // J. Appl. Phys. — 1964. — Vol. 35, No 1. — P. 95-102.
- [4] Волькенштейн М. В., Шаронов Ю. А. Влияние от жига полимерных стекол на ход теплоемкости в области размягчения // Высокомолекулярные соединения. — 1961. — Т. 3, № 11. — С. 1741-1750.
- [5] Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. — Ленинград: Химия, 1990. — 256 с.



- [6] Привалко В. П., Демченко С. С., Лунатов Ю. С. Кинетика энthalпийной релаксации при стекловании гибкоцепных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. — 1986. — Т. 28, № 6. — С. 1296-1303.
- [7] Structure-property relationships for model heterocyclic polymer networks: effect of monomer functionality / V. Yu. Kramarenko, I. Alig, V. P. Privalko et al. // J. Macromol. Sci. Phi. — 2005. — Vol. 44. — P. 739-748.
- [8] Calvenius Y., Montserrat S., Hutchinson J. M. Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy amine resins // Polymer. — 2001. — Vol. 42. — P. 7081-7093.
- [9] Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate / C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt, J. Tucker // J. Amer. Ceram. Soc. — 1976. — Vol. 59, No 1/2. — P. 12-16.
- [10] Мележик А. В., Семенов Ю. И., Янченко В. В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлоксидных катализаторах // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78, № 6. — С. 938-944.
- [11] Структура багаточарових карбонатрубок та наноккомпозитів на їх основі / Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Кленко, Ю. А. Куницький // Фіз. і хімія тверд. тіла. — 2010. — Т. 11, № 2. — С. 361-367.
- [12] Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data / M. A. DeBolt, A. J. Easteal, P. B. Macedo, C. T. Moynihan // J. Amer. Ceram. Soc. — 1976. — Vol. 59, No 1/2. — P. 16-21.

## **Modelling of the structural relaxation in the glassing area of polymer composite materials filled by carbon nanotubes**

Roman Dinzhos, Natalia Fialko, Eduard Lysenkov, Raisa Navrons'ka

*The influence of carbon nanotubes (CNT) on enthalpy relaxation kinetics of polymethylmetacrylate (PMMA) is studied by the method of differential scanning calorimetry. The improved phenomenologic model for description of the structural relaxation of amorphous polymers in the glassing area is offered. The kinetic parameters of enthalpy relaxation for neat PMMA and nanocomposites which contained from 0,2 to 2 % carbon nanotubes were got from calculations. The fact of the infinite cluster formation were set from the changes of kinetic relaxation parameters. The features of polymeric composites' structure influence on their thermophysical properties are studied.*

## **Моделирование структурной релаксации в области стеклования композиционных полимерных материалов наполненных углеродными нанотрубками**

Роман Динжос, Наталия Фиалко, Эдуард Лысенков, Раиса Навронская

*С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на кинетику энthalпийной релаксации полиметилметакрилата (ПММА). Предложена усовершенствованная феноменологическая модель для описания структурной релаксации аморфных полимеров в области стеклования. Из расчетов были получены кинетические параметры релаксации энthalпии для чистого ПММА и наноккомпозитов, которые содержали от 0,2 до 2 масс. % углеродных нанотрубок. За изменениями кинетических параметров релаксации был установлен факт образования бесконечного кластера УНТ. Изучены особенности влияния структуры полимерных композитов на их теплофизические свойства.*

Представлено професором Т. Нагірним

Отримано 23.03.15