

УДК 539.199:541.64

## В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНОГО ПОЛІЕТИЛЕН-ГЛІКОЛЮ В МЕГАГЕРЦОВОМУ ДІАПАЗОНІ ЧАСТОТ

В. В. КЛЕПКО<sup>1</sup>, Б. Б. КОЛУПАСЬ<sup>1</sup>, Е. А. ЛИСЕНКОВ<sup>1</sup>, М. О. ВОЛОШИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Рівненський державний гуманітарний університет

Для гетерогенних полімерних систем, які отримані на основі поліетиленгліколю, що містить як наповнювач багаточарові карбонові нанотрубки (КНТ), розглянуто поведінку композитів у температурному та ультразвуковому полях за частоти 0,4 МГц. Показано, що в'язкопружні властивості матеріалу залежать від вмісту КНТ, температури та лінійних розмірів структуроутворень, які беруть участь у дисипативних процесах.

**Ключові слова:** багаточарові карбонові нанотрубки, в'язкопружні властивості, дисипативні процеси, нанорозмірні частинки, нанокомпозити, поліетиленгліколь, ПЕГ-композити.

Існування специфічних в'язкопружних властивостей, обумовлених структурою матеріалу, є особливістю високомолекулярних сполук [1]. При цьому їм характерні властивості як пружних тіл, так і рідин [2]. Найбільш повно дослідити в'язкопружні характеристики полімерів, а відповідно і їх структурні особливості, можна за допомогою акустичних методів. Зокрема, зміна швидкості і поглинання хвиль напруги дасть можливість безпосередньо спостерігати за релаксаційними процесами, досліджувати властивості гетерогенних полімерних систем (ГПС) у широких температурних діапазонах, вивчати ефекти структуроутворення та їх кінетику під дією різномірних факторів [3]. Особливо перспективними є дослідження в області ультразвукових частот, оскільки тут найбільш повно проявляється взаємозв'язок між структурою полімеру і його в'язкопружними характеристиками (модулями пружності і внутрішнього тертя) [4]. Результати досліджень останніх років стверджують, що особливо інтенсивно структуру полімеру можна направлено змінювати за допомогою нанорозмірних частинок, серед яких особливе місце належить карбоновим нанотрубкам (КНТ) [5]. Для ГПС на основі поліметилметакрилату [2], полістиролу [1], поліпропілену [3] та інших [5] встановлено, що наявність у них КНТ змінює властивості матеріалу. Однак на даний час виникла підвищена зацікавленість до можливих направлених змін акустичних властивостей поліетиленгліколю (ПЕГ) за допомогою КНТ. Це обумовлено тим, що ці системи починають знаходити широке практичне застосування [6].

Мета роботи – дослідити вплив КНТ на в'язкопружні властивості ПЕГ, використовуючи елементи теорії молекулярної акустики [7]. Поведінку ГПС, які містять 0...1,0 vol.% КНТ, оцінювали дилатометричним методом, а також за температурною залежністю релаксаційного модуля і декременту загасання.

**Матеріали та методи випробувань.** Поліетиленгліколь, виробництва компанії Aldrich (США) з молекулярною масою  $1,5 \cdot 10^4$ , використовували як полімерну матрицю для одержання ГПС. Теплоота полімеризації рідкого мономера становила порядку  $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  за молекулярної маси  $\sim 4,4 \cdot 10^4$  [1]. Багаточарові КНТ

Контактна особа: М. О. ВОЛОШИН, e-mail: voloshinm@ukr.net

виробництва ВАТ “Спецмаш” (Україна) виготовлені методом CVD за вмісту мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня КНТ  $1,9 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , зовнішній діаметр 40 nm, довжина 5...10  $\mu\text{m}$ . ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі впродовж 4 h при  $T = 360 \text{ K}$  та залишковому тиску  $p = 300 \text{ Pa}$ . Нанокompозити змішували в рідкій фазі ПЕГ ( $T = 330 \text{ K}$ ) за допомогою УЗ диспергатора УЗД-22/44 за часу диспергування 20 min. Отримані ГПС за вмісту КНТ 0,5; 0,8 та 1,0 vol.% витримували при  $T = 300 \text{ K}$  до переходу в твердий стан. Акустичні властивості ГПС досліджували на частоті 0,4 МГц імпульсним методом спільно з методом обертальної пластини за поздовжньої деформації та визначали густину  $\rho$  композитів згідно з працею [8].

**Результати експерименту та їх обговорення.** Зміна температурної та концентраційної залежності густини ГПС подана в табл. 1. Одержані результати засвідчують, що для вихідного ПЕГ та всіх гетерогенних систем на його основі має місце нелінійне зменшення величини  $\rho$  під час зростання температури в діапазоні 293...323 К. Виходячи із закону адитивності мас компонентів ГПС, розрахована теоретична густина  $\rho_{th}$  композита [8]:

$$\rho_{th} = \rho_p + \frac{\varphi_f}{\varphi_f + \frac{\rho_f}{\rho_p}(1 - \varphi_f)} (\rho_f - \rho_p),$$

де  $\rho_p, \rho_f$  – відповідно густина полімера та наповнювача;  $\varphi_f$  – масовий вміст наповнювача.

**Таблиця 1. Температурна та концентраційна залежність густини ПЕГ-систем**

$T, \text{ K}$	$\rho_{exp}, \text{ kg/m}^3$			
	ПЕГ	ПЕГ + 0,3 vol.% КНТ	ПЕГ + 0,5 vol.% КНТ	ПЕГ + 1,0 vol.% КНТ
293	1149	1154	1157	1158
298	1105	1111	1115	1121
303	1070	1077	1082	1089
308	1045	1051	1056	1066
313	1026	1032	1037	1047
318	1016	1021	1025	1037
323	1002	1008	1015	1028

Подано (рис. 1) результати зміни густини  $\Delta\rho$  ( $\Delta\rho = \rho_{th} - \rho_{exp}$ , де  $\rho_{exp}$  – експериментальне значення густини матеріалу) для ПЕГ-систем з КНТ (табл. 1). Характерно, що при  $T = 293 \text{ K}$  для всіх систем спостерігається нелінійне зростання величини  $\Delta\rho$  за зміни вмісту КНТ у діапазоні 0...1,0 vol.%. Однак при  $T = 323 \text{ K}$  величина  $\Delta\rho < 0$  (рис. 1), тобто має місце ущільнення композита, яке викликане орієнтаційною дією активних центрів поверхні КНТ на структурні елементи полімерної матриці, в’язкість якої зменшилась [5].

Отримані значення густини ГПС (табл. 1) згідно з працею [8] дають можливість визначити величину пористості композитів  $\Pi$ :

$$\Pi = 1 - \frac{\rho - \left[ \frac{\rho_f}{\rho_p} (1 - \varphi_f) \right] \rho_p}{\left[ 1 - \frac{\rho_f}{\rho_p (1 - \varphi_f)} \right] \rho_f},$$

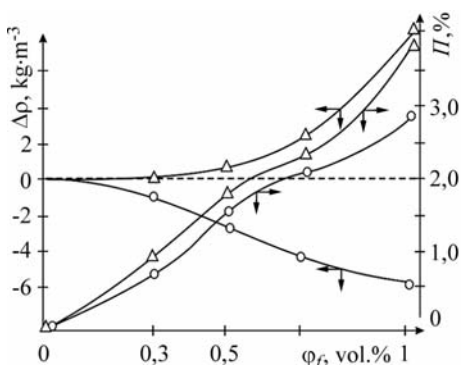


Рис. 1. Концентраційна залежність густини  $\Delta\rho$  та пористості  $\Pi$  ПЕГ-систем:  $\Delta$  –  $T = 293$  К;  $\circ$  –  $T = 323$  К.

Fig. 1. Concentration dependence of density,  $\Delta\rho$ , and porosity,  $\Pi$ , of PEG (polyethyleneglycol)-systems:  $\Delta$  –  $T = 293$  К;  $\circ$  –  $T = 323$  К.

де  $\rho$  – густина ГПС.

Показана (рис. 1) зміна пористості  $\Pi$  залежно від кількісного вмісту КНТ та температури. Найбільш суттєве зменшення пористості при  $\phi_f = 1,0$  vol.% і  $T = 323$  К вказує на неадитивність стиску полімерної матриці за рахунок дії сил притягання між боковими групами ПЕГ та активними центрами поверхні карбонових нанотрубок, а також різною величиною коефіцієнта термічного розширення інгредієнтів під час їх нагрівання. За вмісту 1,0 vol.% КНТ величина результуючої зміни  $\Delta\rho$  в температурному діапазоні 293...323 К становить  $15 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  порівняно з ідеальною (адитивною) величиною. Значення зміни внутрішнього тиску в системі, що відповідає даному значенню  $\Delta\rho$ , з врахуванням величини модуля пружності

ПЕГ [6], становить  $3 \cdot 10^4$  Па. Відповідно, це реалізується у нелінійній залежності  $\rho = f(T)|_{\phi}$  ГПС (табл. 1 та рис. 1). Зі зміною густини та пористості ГПС залежно від вмісту КНТ та температури міняються і в'язкопружні характеристики композита. Подано (табл. 2 та рис. 2) відповідні зміни швидкості поширення УЗ-коливань  $v$ , дисипації енергії хвиль напруги  $\alpha$ , дійсної  $E'$  та уявної  $E''$  частин модуля пружності та тангенса кута втрат  $\text{tg}\delta$  ГПС. Характерно, що зміна густини ГПС залежно від вмісту КНТ (табл. 1, рис. 1) супроводжується зсувом величин  $\alpha$  та  $\text{tg}\delta$  і кривих релаксаційного модуля  $E'$  ( $E''$ ), як і значень  $v$ , за температурною шкалою при  $\phi_f = \text{const}$ . Для вихідного ПЕГ за температурною залежністю величин  $\alpha$  та  $\text{tg}\delta$  в області  $298 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$  спостерігається інтенсивне зростання втрат енергії. При  $T = 318 \text{ K}$  вони набувають максимальних значень.

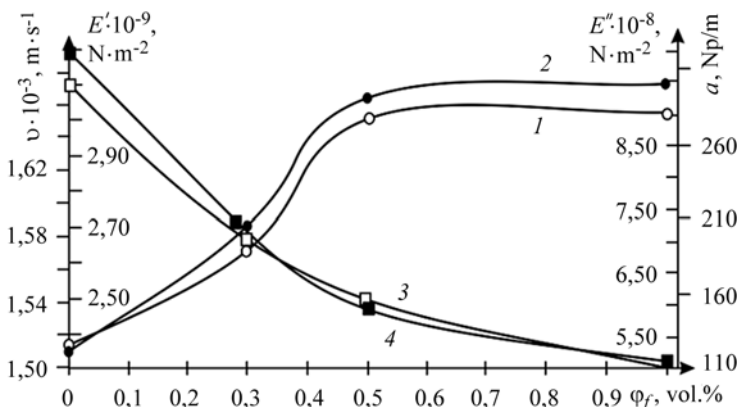


Рис. 2. Концентраційна залежність в'язкопружних характеристик ПЕГ-систем ( $T = 293$  К): 1 –  $v$ ; 2 –  $E'$ ; 3 –  $E''$ ; 4 –  $\alpha$ .

Fig. 2. Concentration dependence of viscoelastic properties of PEG-systems ( $T = 293$  К): 1 –  $v$ ; 2 –  $E'$ ; 3 –  $E''$ ; 4 –  $\alpha$ .

Зі зростанням вмісту карбонових нанотрубок у ПЕГ, починаючи з  $\varphi_f \geq 0,5 \text{ vol.}\%$ , має місце значне зміщення  $\text{tg}\delta$  та  $\alpha$  в область більш високих температур, з характерним прагненням до максимального значення при  $T > 323 \text{ K}$ .

**Таблиця 2. Температурна та концентраційна залежність в'язкопружних характеристик ПЕГ-систем**

T, K	ПЕГ					ПЕГ + 0,3 vol.% КНТ				
	$\nu$ , m/s	$E' \cdot 10^{-9}$ , N/m <sup>2</sup>	$E'' \cdot 10^{-8}$ , N/m <sup>2</sup>	$\alpha$ , Np/m	$\text{tg}\delta$	$\nu$ , m/s	$E' \cdot 10^{-9}$ , N/m <sup>2</sup>	$E'' \cdot 10^{-8}$ , N/m <sup>2</sup>	$\alpha$ , Np/m	$\text{tg}\delta$
293	1513	2,36	9,40	319	0,399	1570	2,71	6,98	203	0,258
298	1463	2,14	8,21	319	0,385	1510	2,42	6,00	203	0,248
303	1427	1,94	8,01	349	0,413	1463	2,20	5,66	218	0,258
308	1381	1,76	7,76	387	0,446	1419	2,01	5,40	234	0,269
313	1344	1,58	7,77	435	0,492	1367	1,81	5,45	271	0,302
318	1304	1,41	7,91	503	0,561	1313	1,62	5,57	320	0,344
323	1263	1,32	7,14	503	0,540	1274	1,51	5,03	320	0,333
T, K	ПЕГ + 0,5 vol.% КНТ					ПЕГ + 1,0 vol.% КНТ				
	$\nu$ , m/s	$E' \cdot 10^{-9}$ , N/m <sup>2</sup>	$E'' \cdot 10^{-8}$ , N/m <sup>2</sup>	$\alpha$ , Np/m	$\text{tg}\delta$	$\nu$ , m/s	$E' \cdot 10^{-9}$ , N/m <sup>2</sup>	$E'' \cdot 10^{-8}$ , N/m <sup>2</sup>	$\alpha$ , Np/m	$\text{tg}\delta$
293	1654	3,08	6,11	150	0,199	1658	3,12	4,99	120	0,160
298	1578	2,69	5,47	160	0,203	1590	2,77	4,90	139	0,177
303	1520	2,42	5,07	171	0,210	1543	2,53	4,66	149	0,184
308	1455	2,16	4,64	184	0,215	1481	2,28	4,32	160	0,190
313	1390	1,93	4,26	197	0,220	1407	2,02	3,89	171	0,193
318	1341	1,77	4,05	211	0,228	1332	1,78	3,73	196	0,210
323	1281	1,59	4,03	245	0,254	1263	1,58	3,61	225	0,229

Відповідні зміни інших в'язкопружних характеристик ГПС, коли  $0 \leq \varphi_f \leq 1,0 \text{ vol.}\%$  КНТ, теж мають місце при  $293 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$  (табл. 2, рис. 3). Аналіз концентраційної залежності величин  $E'$ ,  $E''$ ,  $\nu$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $\alpha$  та  $\rho$  при  $293 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$  показує, що максимальна їх зміна відбувається в діапазоні  $0,3 \leq \varphi_f \leq 0,5 \text{ vol.}\%$  КНТ. У цій області вмісту наповнювача криві концентраційної залежності в'язкопружних характеристик та густини мають максимальну крутизну, яка поступово вироджується (коли  $\varphi_f > 0,5 \text{ vol.}\%$ ) в область "плато". Одержані результати вказують на зменшення активності наповнювача ПЕГ зі зростанням його вмісту понад  $0,5 \text{ vol.}\%$  КНТ. У першу чергу це зумовлено тим, що активні центри поверхні КНТ блокуються атомами кисню мономерної ланки, частина з яких, завдяки силам полярної взаємодії, вже прореагували з поверхнею наповнювача. Якщо припустити, що під дією активних центрів поверхні КНТ та ентропійних факторів макромолекули ПЕГ змінюють свої кінетичні характеристики за рахунок виникнення поперечних зв'язків, утворюючи просторову сітчасту структуру, тоді з умови, що модуль зсуву такої сітки  $\sigma = NkT$ , визначимо число структурних елементів  $N$  в одиниці об'єму, які беруть участь у деформації під дією хвилі напруги [9]. Враховуючи, що між  $E$  (де  $E = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ ) та  $\sigma$  (де  $\sigma$  – модуль зсуву) існує взаємозв'язок [3]

$$\nu = \frac{E}{2\sigma} - 1,$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона, значення якого для ПЕГ-систем при  $293 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$  приймаємо рівним 0,5, маємо  $E = 3\sigma$ . Відповідно знаходимо, що

$$N = E/(3kT).$$

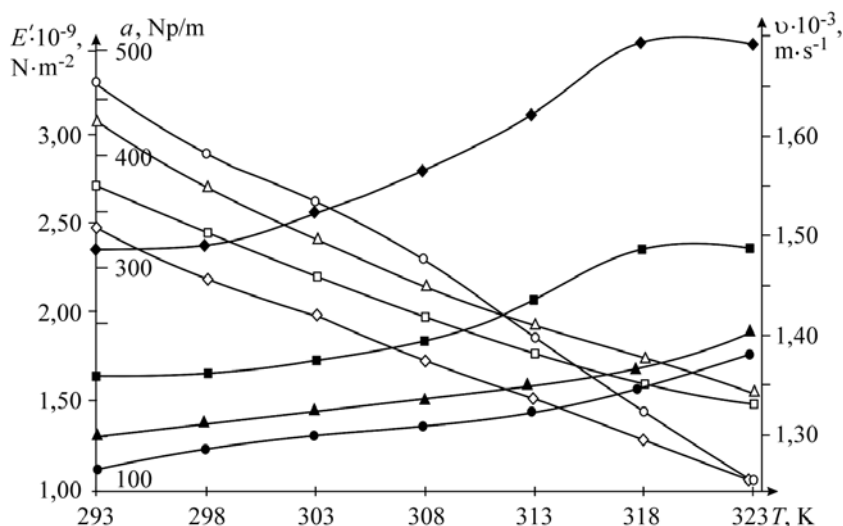


Рис. 3. Температурна залежність в'язкопружних характеристик ПЕГ-систем:  $\diamond$  – ПЕГ;  $\square$  – ПЕГ + 0,3 vol.% КНТ;  $\Delta$  – ПЕГ + 0,5 vol.% КНТ;  $\circ$  – ПЕГ + 1,0 vol.% КНТ;  $\alpha$  ( $\diamond$ ,  $\square$ ,  $\Delta$ );  $\nu$  ( $\diamond$ ,  $\circ$ ).

Fig. 3. Temperature dependence of viscoelastic characteristics of PEG-systems:  $\diamond$  – PEG;  $\square$  – PEG + 0.3 vol.% CNT;  $\Delta$  – PEG + 0.5 vol.% CNT;  $\circ$  – PEG + 1.0 vol.% CNT;  $\alpha$  ( $\diamond$ ,  $\square$ ,  $\Delta$ );  $\nu$  ( $\diamond$ ,  $\circ$ ).

Здійснені розрахунки показали, що сили полярних взаємодій між атомами оксигену та гідрогенних зв'язків, які обумовлюють наявність міжмолекулярних сил, забезпечують сукупність структурних елементів в одиниці об'єму системи  $1,92 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . При цьому за наявності 1,0 vol.% КНТ їх кількість зростає на 35% і становить відповідно  $2,50 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . У свою чергу, це призводить до відповідних змін величини  $\Delta\rho$  ГПС за підвищення температури від 293 К до 323 К (див. рис. 1).

Використовуючи феноменологічний підхід [4], розглянемо поглинання УЗ-хвилі, обумовлене об'ємною в'язкістю ПЕГ-композитів [9]. Для досліджуваного випадку поздовжньої деформації ГПС величину об'ємної в'язкості стиску (або розтягу)  $\chi$  визначимо як  $\chi = \gamma^2 \lambda T / \nu^2$ , де  $\gamma$  – коефіцієнт Грюнайзена;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності системи [4].

З умови, що будь-який релаксацийний процес супроводжується виникненням величини  $\chi$  [9], вдається визначити лінійні розміри  $l$  структурних елементів, які беруть участь у дисипації енергії УЗ-коливань за рахунок ефекту стиск–розтяг системи [10]:

$$l = \left( \frac{4kT\tau}{\pi\chi} \right)^{1/3},$$

де  $\tau$  – час релаксації структурного елемента. З умови  $\tau = \tau_0 \exp(W/RT)$ , де  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ ;  $W \approx 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , визначили числове значення  $\tau$  ГПС; за величину  $\lambda$  ГПС приймали коефіцієнт теплопровідності вихідного ПЕГ [1]. Здійснені розра-

хунки величини  $l$  показали, що при  $T = 318$  К, яка відповідає максимальному значенню втрат механічної енергії в ПЕГ (табл. 2), вона становить  $6,0$  Å. Для системи ПЕГ + 1,0 vol.% КНТ ця величина за аналогічних ізотермічних умов дорівнює  $8,2$  Å. Зростання ефективної довжини структурного елемента ПЕГ за рахунок модифікації системи карбоновими нанотрубками вмістом 0...1,0 vol.% вказує на структурне впорядкування композита, що проявляється у зменшенні тангенса кута втрат, а також у загасанні хвиль напруги УЗ-коливань зі збільшенням кількості КНТ у ПЕГ (див. табл. 2, рис. 2).

### ВИСНОВКИ

Таким чином, за зміни вмісту наповнювача в ПЕГ у вигляді багат шарових карбонових нанотрубок у діапазоні 0...1,0 vol.% спостерігається ущільнення композитів, яке викликане енергетичною взаємодією між активними центрами поверхні та структурними елементами полімерної матриці. Виявлено також зміну інших макрохарактеристик ПЕГ-систем з максимумами їхніх величин за вмісту 1,0 vol.% КНТ. Це відкриває можливість у дослідженому діапазоні вмісту наповнювача скеровано регулювати дисипацію енергії системою, часом релаксації структурного елемента та модулем в'язкопружності.

Отримані полімерні нанокомпозити можуть слугувати базою для їхнього використання як вібропоглинаючих елементів конструкцій та акустичних ліній затримки.

*РЕЗЮМЕ.* Для гетерогенных полимерных систем, полученных на основе полиэтиленгликоля, который содержит в качестве наполнителя многослойные карбоновые нанотрубки (КНТ), рассмотрено поведение композитов в температурном и ультразвуковом полях при частоте 0,4 МГц. Показано, что вязкоупругие свойства материала зависят от содержания КНТ, температуры и линейных размеров структурообразований, принимающих участие в диссипативных процессах.

*SUMMARY.* For heterogeneous polymer systems, derived from polyethylene glycol, which contains, as an ingredient, the multilayer carbon nanotubes (CNT), the behavior of composites in the temperature and the ultrasonic fields at a frequency of 0.4 MHz was investigated. It was shown that the viscoelastic material properties depend on the content of CNT, temperature and linear dimensions of structure formations, taking part in the dissipative processes.

**Робота виконана в науковій лабораторії фізики полімерів Рівненського державного гуманітарного університету згідно з спільним планом НДР НАН України та МОН України.**

1. Френкель С. Я. Макромолекула // Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. энциклоп., 1974. – Т. 2. – С. 100–133.
2. Хохлов А. Р. Структура и свойства твердых полимеров // Высокомолек. соед., А. – 2009. – **51**, № 1. – С. 37–65.
3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – Л.: Химия, 1976. – 316 с.
4. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида / Б. Б. Колупаев, В. В. Клепко, Е. В. Лебедев, Б. С. Колупаев // Высокомолек. соед., А. – 2010. – **52**, № 2. – С. 249–253.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 218 с.
6. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 286 с.
7. Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика. – Львов: Свит, 1990. – 186 с.
8. Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С. Я. Френкеля. – Львов: ЛГУ, 1980. – 203 с.
9. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. – М.: Наука, 1964. – 514 с.
10. Klepko V. V., Kolupaev B. B., and Lebedev E. V. Energy Dissipation and Modulus Defect in Heterogeneous Systems Based on Flexible-Chain Linear Polymers // J. Polymer Science, Series B. Polymer Chemistry. – 2007. – **49**, № 1–2. – P. 18–23.

Одержано 24.11.2010