

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

ТЕЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН

FLOW OF CARBON NANOTUBE AND NANOFIBER SUSPENSIONS

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Реологическое поведение суспензий углеродных нанотрубок и нановолокон интерпретируется в рамках обобщённой модели течения для структурированных систем.

Ключевые слова: *реология, суспензии углеродных нанотрубок, суспензии нановолокон, обобщённая модель течения.*

The rheological behavior of carbon nanotubes and nanofibers suspensions is interpreted in the frame of generalized flow model for structural system.

Key words: *rheology, carbon nanotubes suspension, nanofibers suspension, generalized flow model.*

Введение

Реология суспензий наночастиц интенсивно изучается, начиная с 90-х годов XX века. Особое место в этих исследованиях занимает реология углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) в полимерных матрицах или ньютоновских жидкостях [1 – 4]. Эти работы проводятся в связи с необходимостью создания наноматериалов с заданными свойствами, в частности для оптимизации производственных процессов получения УНТ-нанокомпозитов. Вязкость стационарного сдвигового течения таких систем уменьшается с ростом скорости сдвига, демонстрируя пластичное или псевдопластичное поведение. Чтобы получить устойчивые результаты реологических измерений обычно требуется размешивать смесь длительное время, вплоть до нескольких часов. Таким образом, равновесное состояние течения достигается сравнительно медленно, и эти системы имеют определённые тиксотропные свойства. Однослойные и многослойные коаксиальные нанотрубки образуются в результате свёртывания полос плоских атомных сеток графита в бесшовные цилиндры. Однослойные трубки ближе к молекулам, многослойные – к углеродным волокнам. УНТ по длине превышают полимерную цепочку, но много короче, чем классические стеклянные или углеродные волокна [5].

Недавно была разработана теоретическая модель, позволяющая описывать пластичное и псевдопластичное поведение любых дисперсных систем в состоянии равновесного течения [6 – 8]. Получено обобщённое уравнение течения

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \cdot \gamma^{1/2} / (\chi + \gamma^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \cdot \gamma^{1/2}, \quad (1)$$

частным случаем которого являются уравнение Кэссона и уравнение Ньютона при нулевом значении соответствующих коэффициентов. Покажем, что обобщённое уравнение течения хорошо описывает суспензии УНТ и УНВ.

Сравнение экспериментальных данных с теоретической моделью

Аморфные УНТ вида PR-24 (Pyrograph III) получены химическим нанесением из паровой фазы. Нанотрубки имеют открытые концы с внутренним диаметром от 60 до 150 нм, со средней толщиной стенок 30 нм, длина – от нескольких мкм до десятков мкм. Суспензия УНТ в касторовом масле (793,2 мПа с при 23 °С) предварительно обрабатывалась ультразвуком, затем размешивалась. Исходные нанотрубки PR24AG приобрели среднее осевое отношение 20 – 50; нанотрубки PR24XT, дополнительно обработанные нагреванием до 3000 °С, имеют осевое отношение 200 – 500. Скорость сдвига увеличивалась пошагово, постоянная сдвиговая вязкость устанавливалась задолго до завершения шага (2 мин). Таким образом, течение было равновесным и описывалось эмпирическим уравнением Гершеля-Балкли [1]. На рис. 1 – 3 и в табл. 1 – 2 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных [1] с помощью обобщённого уравнения течения.

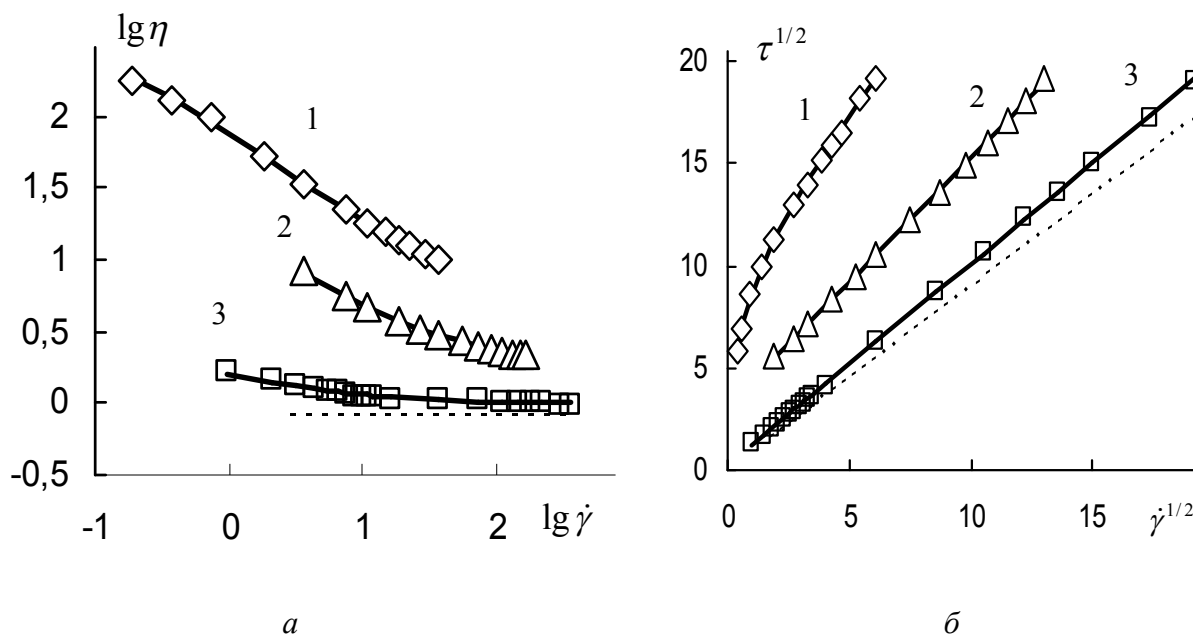


Рис. 1. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24AG (осевое отношение 20 – 50) в касторовом масле при концентрациях (%) : 10 (1); 6 (2); 2 (3) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к касторовому маслу. Данные [1]

Необходимо отметить, что при концентрации 0,35 % кривая течения отчётливо делится на две части, где реологическое уравнение имеет разные значения коэффициентов.

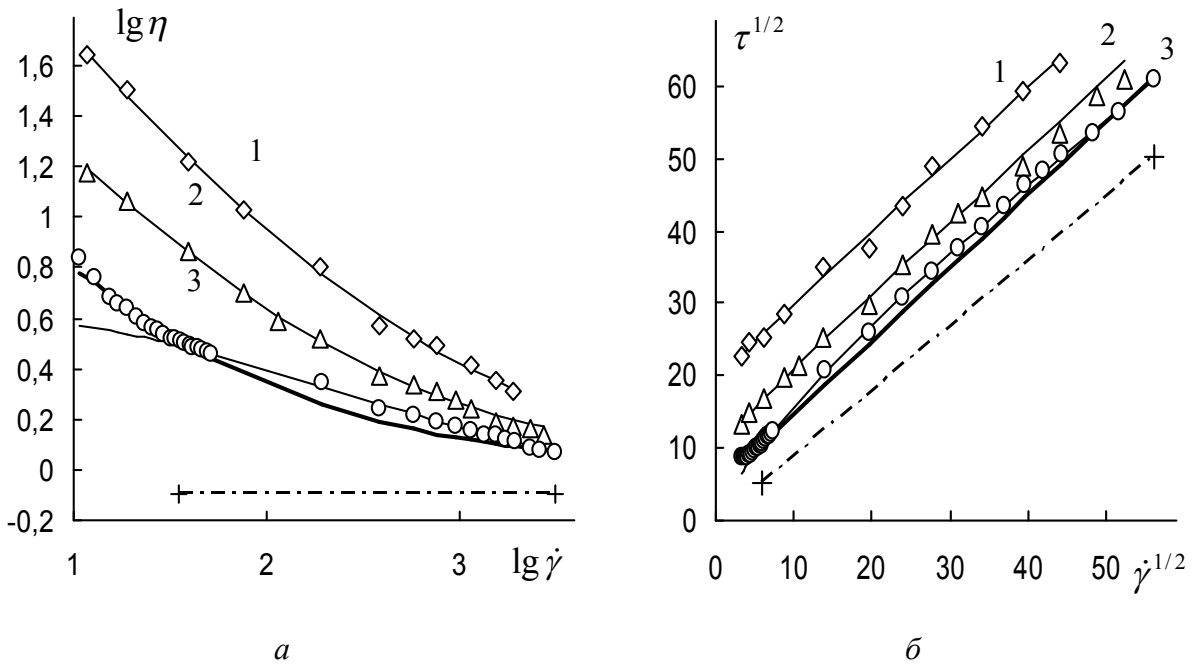


Рис. 2. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24XT (осевое отношение 200 – 500) в касторовом масле при массовых концентрациях (%): 0,75 (1); 0,5 (2); 0,35 (3) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к касторовому маслу. Жирная линия соответствует уравнению Кэссона при низких скоростях. Данные [1]

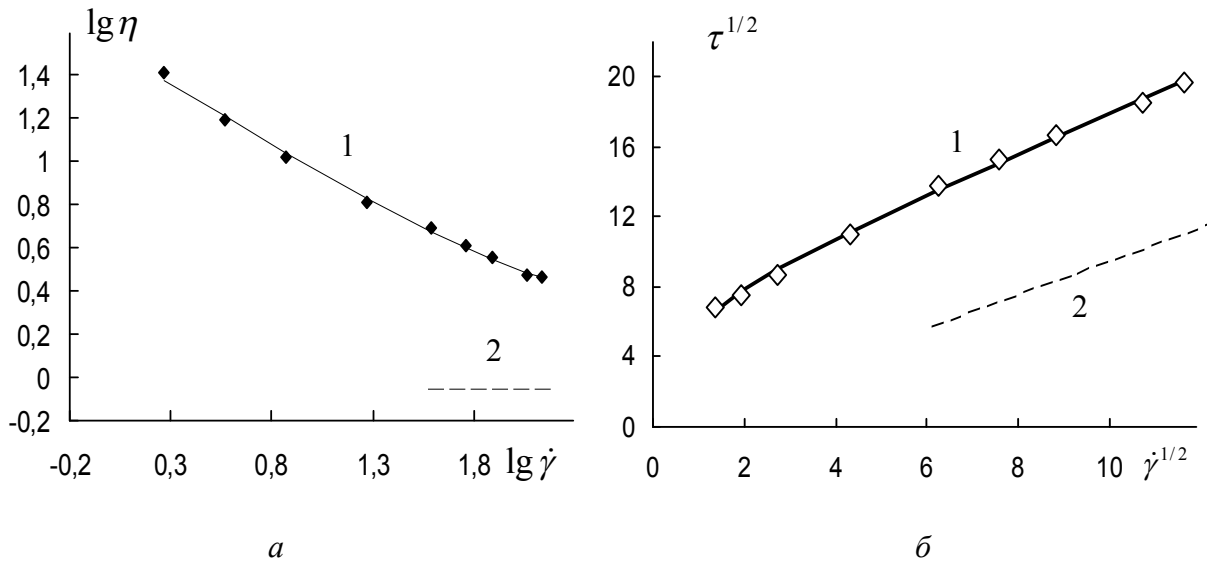


Рис. 3. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24XT (1) и PR24AG (2) в касторовом масле при массовой концентрации 1 %: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к ньютоновскому течению суспензии PR24AG. Данные [1]

В рамках обобщённой модели течения [5 – 7] получены выражения для предельной нулевой вязкости (при скорости сдвига, равной нулю)

$$\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2} \quad (2)$$

и количества агрегированных частиц при нулевой скорости сдвига (только для псевдопластичного течения)

$$N_2(0) = \frac{1}{B} \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} \quad (3)$$

где некоторый коэффициент B зависит от концентрации дисперсной фазы. Рассчитанные значения также показаны в табл. 1.

Определение коэффициентов уравнения методом нелинейной регрессии по совокупности экспериментальных данных, как правило, является некорректной задачей. Поэтому для получения более достоверных значений коэффициентов необходимо наложить дополнительные ограничения на значения коэффициентов.

Таблица 1

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии углеродных нанотрубок PR24AG и PR24XT в касторовом масле при комнатной температуре (уравнение 1)

Система	AG	AG	AG	XT	XT	XT	XT	XT*
Ф мас. %	10	6	2	1	0,75	0,50	0,35	0,35*
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	10,6	3,10	0,28	7,07	20,3	11,3	14,5	4,77*
$\eta_c^{1/2}, (\text{Пас})^{1/2}$	1,64	1,22	0,98	1,12	0,99	0,99	0,87	1,00*
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	0,366	0	0	0,523	0,151	0,447	10,25	0*
$\eta^{1/2}(0)$	30,6	∞	∞	14,6	135,4	26,2	2,28	∞
$\tau_c^{1/2} / \chi$	28,9	-	-	13,5	134,4	25,3	1,41	-

*область низких скоростей сдвига

Другой способ определить возможные пределы значений коэффициентов – использование различных форм одного и того же реологического уравнения. Как показано ранее [6 – 8], обобщённое уравнение течения можно представить в различной форме и производить процедуру минимизации, пользуясь разными выражениями для суммы квадратов разностей. Например, можно использовать уравнения

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \quad (4)$$

$$\lg \eta = \lg \left(\frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \right)^2 \quad (5)$$

Для уравнений 1,4,5 используем следующие выражения суммы квадратов разностей (СКР):

$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$, $СКР = \sum (\eta^{1/2} - \eta_{расч}^{1/2})^2$, $СКР = \sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2$. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Сравнение результатов аппроксимации по трём разным формам
обобщённого уравнения течения для суспензии
углеродных нанотрубок PR24AG**

Уравнение 1			
Ф мас. %	10	6	2
$\tau_c^{1/2}$	10,6	3,10	0,284
$\eta_c^{1/2}$	1,64	1,22	0,982
χ	0,366	0	0
СКР	0,287	0,057	0,065
Уравнение 4			
$\tau_c^{1/2}$	11,2	3,18	0,313
$\eta_c^{1/2}$	1,36	1,21	0,974
χ	0,500	0	0
СКР	0,178	0,001	0,004
Уравнение 5			
$\tau_c^{1/2}$	10,2	3,16	0,308
$\eta_c^{1/2}$	1,54	1,21	0,975
χ	0,422	0	0
СКР	0,002	0,0002	0,0024

Значения коэффициентов реологического уравнения, рассчитанные по разным формам уравнения, достаточно близки друг к другу. Отметим, что для уравнения (1) наибольший вклад в СКР приходится на район высоких скоростей сдвига, для уравнения (2) – на район низких скоростей. В то же время при низких скоростях сдвига наиболее вероятны погрешности, связанные с отклонением системы от равновесного состояния течения. Поэтому, считаем возможным использование уравнения (1) для получения достаточно точных значений коэффициентов реологического уравнения.

Углеродные нановолокна типа Ругоgraph III PR-24-PS были диспергированы в ньютоновскую среду (90 % глицерина в воде). После обработки ультразвуком длина волокон составляла от 5 до 15 мкм при диаметре примерно 100 нм; наблюдались агрегаты размером 20 × 50 мкм и менее.

Исследователи [2] считают, что наличие агрегатов сцепленных между собой нановолокон приводит к увеличению вязкости суспензии. «Сдвиговое разжижение» они объясняют уменьшением сцепления при увеличении скорости сдвига за счёт упорядочивания волокон в сдвиговом течении. Допускается существование трёхмерной сетки УНВ при низких скоростях, которая является причиной предельного напряжения сдвига, на который указывают графики зависимости $\eta(\tau)$ [2].

Напряжение сдвига достигает устойчивого значения практически немедленно после начала сдвига, гистерезис течения отсутствует. Всё это указывает на равновесное состояние течения.

Нами проведён анализ кривых с помощью обобщённой модели течения (рис. 4, табл. 3).

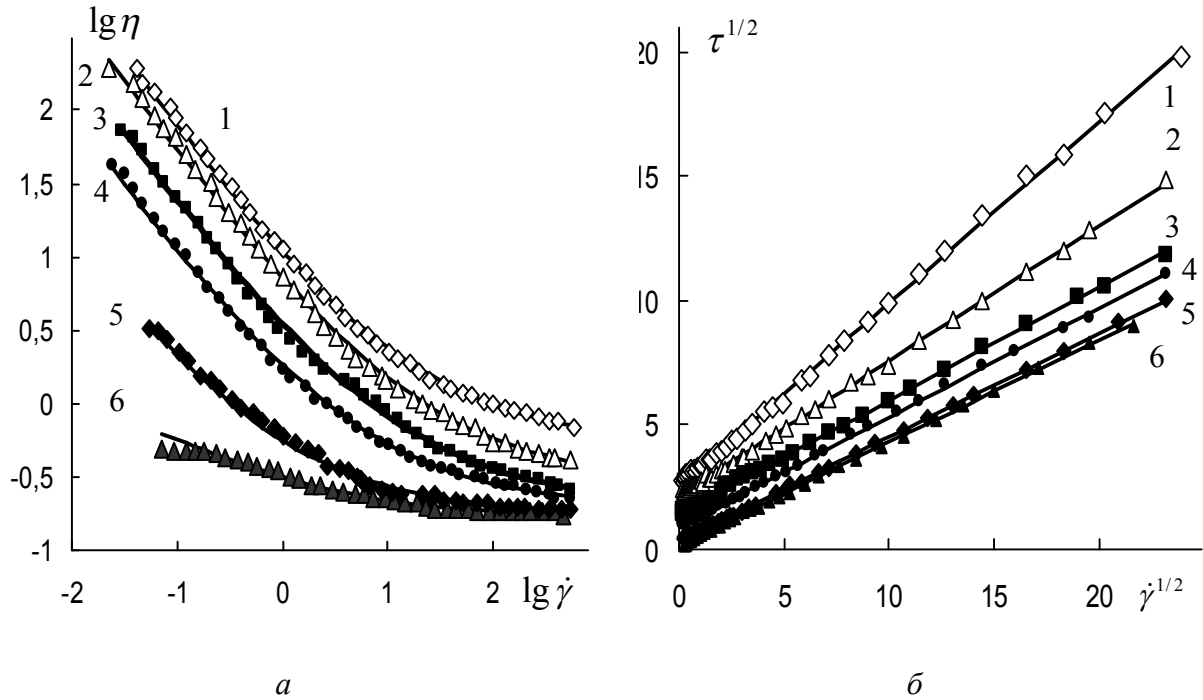


Рис. 4. Кривые течения суспензии углеродного нановолокна Pyrograf III (диаметр от 100 до 200 нм, длина от 5 до 20 мкм) в смеси глицерин-вода (0,15 Па·с) при массовых концентрациях (%): 5(1); 4 (2); 3 (3); 2 (4); 1 (5); 0,5 (6) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Данные [2]

Таблица 3

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии углеродных нановолокон Pyrograf III в смеси глицерина с водой при температуре 25 °С (уравнение 1)

Φ мас. %	5	4	3	2	1	0,5	0
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,59	2,16	1,41	0,917	0,332	0,182	0
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па·с})^{1/2}$	0,731	0,542	0,457	0,440	0,419	0,412	0,389*
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	0	0	0	0	0	0,222	0

*корень ньютоновской вязкости дисперсионной среды

Для практических целей важны суспензии нанотрубок в растворах и расплавах полимеров, то есть в неньютоновской дисперсионной среде. В общем, теория [6 – 8] не даёт однозначного ответа о поведении таких систем.

Рассмотрим экспериментальные данные [3], для УНТ в эпоксидной матрице (рис. 5).

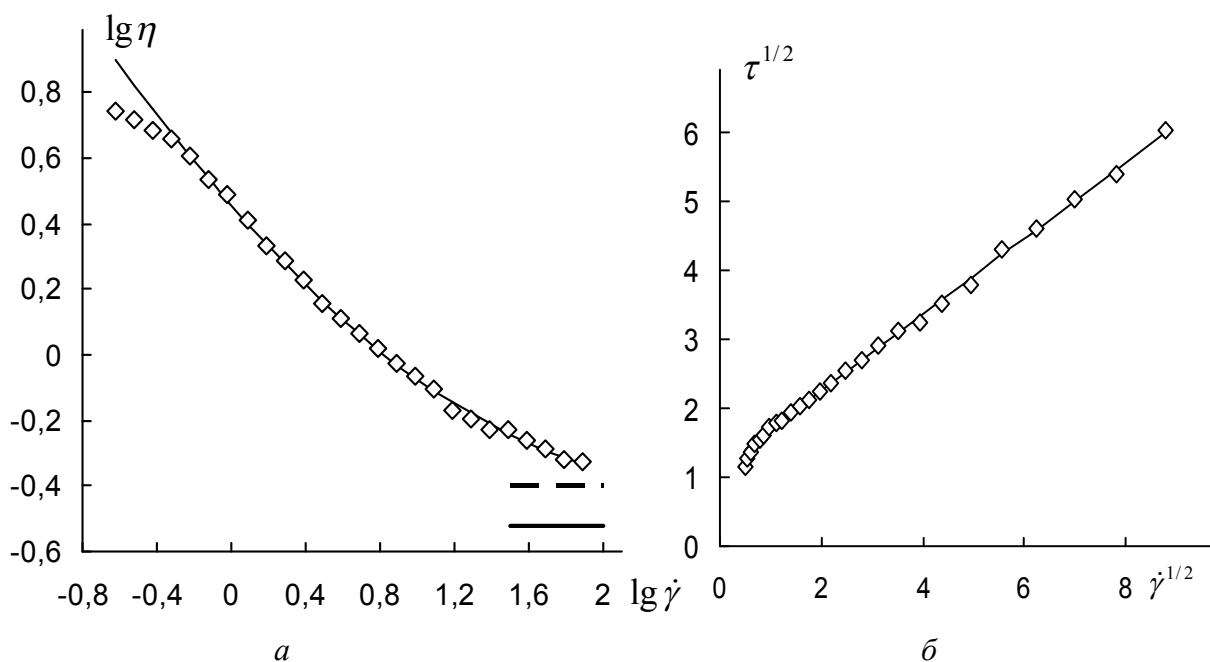


Рис. 5. Кривые течения суспензии многослойных углеродных нанотрубок (диаметр 100 нм, длина 30 мкм) в эпоксидной матрице при 25°C и при массовой концентрации 0,03 %: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к ньютоновской вязкости эпоксидной матрицы. Жирная линия отмечает значение коэффициента вязкости Кэссона. Данные [3]

Многослойные УНТ имеют диаметр менее 100 нм и длину примерно 30 мкм. В изученном интервале скоростей сдвига вязкость эпоксидной смолы постоянна (0,4 Па·с), т. е. поведение дисперсионной среды можно считать ньютоновским. Перед измерением суспензия размешивалась в гомогенизаторе в течение 5 часов. По-видимому это и привело к небольшому снижению вязкости на участке низких скоростей сдвига по сравнению с теоретической кривой, построенной с помощью обобщённого уравнения течения ($\tau_c^{1/2} = 1,17 \text{ Па}^{1/2}$, $\eta_c^{1/2} = 0,548 \text{ (Па с)}^{-1/2}$, $\chi = 0,027 \text{ с}^{-1/2}$).

Нужно отметить, что коэффициент вязкости Кэссона равен $\eta_c = 0,30 \text{ Па·с}$, т. е. вязкость предельно разрушенной структуры при бесконечной скорости сдвига меньше вязкости эпоксидной матрицы (0,4 Па·с), измеренной при скоростях менее 100 с^{-1} . Этот странный результат можно объяснить тем, что вязкость самой эпоксидной матрицы уменьшается при более высоких скоростях сдвига; коэффициенты реологического уравнения включают в себя как потери энергии при обтекании агрегатов нанотрубок, так и при движении агрегатов макромолекул в эпоксидной смоле.

Обобщённое уравнение течения удовлетворительно описывает реологическое поведение многослойных УНТ в расплаве полиэтиленоксида [4].

Зависимость вязкости полиэтиленоксида от скорости сдвига типична для расплавов полимеров, то есть имеет ньютоновский участок и участок спада вязкости. Данные представлены на рис. 6 и в табл. 4.

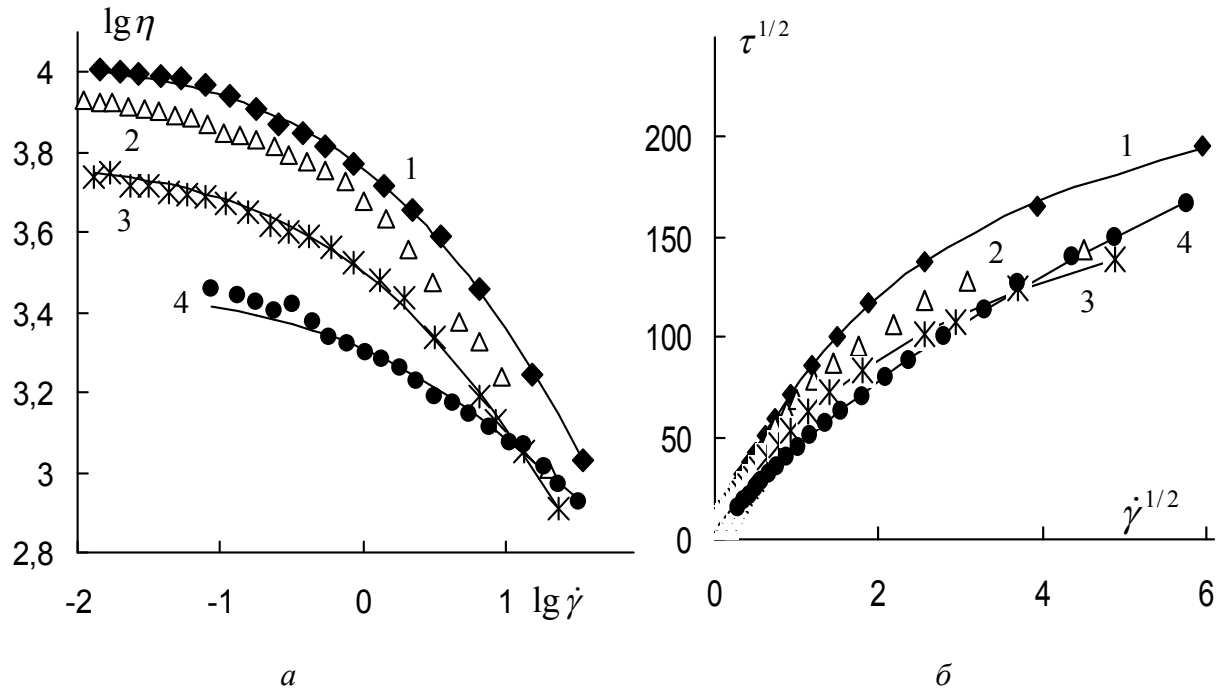


Рис. 6. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига для суспензии многослойных углеродных нанотрубок (диаметр 13 нм, длина 10 мкм) в расплаве полиэтиленоксида (PEO) с молекулярной массой 100000 г/моль при температурах 100 °С (1); 110 °С (2); 120 °С (3) и зависимость комплексной вязкости от частоты (4) в двойных логарифмических координатах при 120 °С (а); соответствующие кривые течения в корневых координатах (б). Данные [4]

Таблица 4

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии углеродных нанотрубок в расплаве полиэтиленоксида

Температура °С	100	120	120*
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	274	177	131*
$\eta_c^{1/2}, (\text{Пас})^{1/2}$	0,746	4,09	14,7*
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	2,65	2,39	3,32*

*результаты измерения комплексной вязкости.

Достаточно хорошая аппроксимация получена нами для температуры 100 и 120 °С (в том числе, для комплексной вязкости – кривая 4). Аппроксимация не удаётся для системы с температурой 110°, возможно из-за недостаточного равновесия системы или из-за начала «срыва потока» при высоких скоростях сдвига.

При описании комплексной вязкости принято, что $\omega = \dot{\gamma}$, подробно анализ результатов динамических измерений рассмотрен в [9].

Заключение

Обобщённая модель течения пригодна для описания течения суспензий наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок и нановолокон как в ньютоновской, так и в неньютоновской дисперсионной среде. Необходимо обращать особое внимание на тиксотропные свойства этих систем и на необходимость достижения в эксперименте равновесного состояния течения. Дисперсные системы с неньютоновской средой требуют дальнейшего теоретического рассмотрения.

Список литературы

1. Timari M. K., Bazilevsky A. V., Yarin A. L., Megaridis C. M. // Rheol. Acta. 2009. Vol. 48. P. 597.
2. Xu J., Chatterjee S., Koelling K. W., Wang Y., Bechtel S. E. // Rheol. Acta. 2005. Vol. 44. P. 537.
3. Ma A. W. K., Mackley M. R., Rahatekar S. S. // Rheol. Acta. 2007. Vol. 46. P. 979.
4. Song Y. S. // Rheol. Acta. 2006. Vol. 46. P. 231.
5. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М. : КДУ, 2007. 336 с.
6. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
7. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21.
8. Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Новоселова Н. В., Матвеев В. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22.
9. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 46.

Поступила в редакцию 3.09.2010 г.