

*Научная школа-семинар «Наносистемы,
Наноматериалы и нанотехнологии»
МГУ им.М.В.Ломоносова
23 апреля 2010 г.*

Нанокompозиты на основе полимерных матриц: получение, структура, переработка

В.Г.Куличихин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

Определение (в рамках данного доклада):

В гетерогенной полимерной системе должно быть по крайней мере две специи, различающиеся химическим составом или агрегатным/фазовым состоянием, способные формировать образования с размерами в нанометровом диапазоне.

ПРИМЕРЫ: блок-сополимеры, наполненные полимеры, системы в метастабильном состоянии, жидкокристаллические полимеры, особенно в области сосуществования фаз, полимерные гели и др.

Кроме этого, существует еще один способ создания наноструктур в полимерах, а именно: наложение внешних полей. Это может быть электрическое или магнитное поля, вызывающие формирование доменов, ответственных за ориентацию и переориентацию (для электроактивных полимеров, к которым относятся и жидкокристаллические), а также механическое поле, которое представляется более универсальным, ибо любой полимер в процессе переработки подвергается воздействию деформации и напряжения.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: ПОЛИМЕРЫ, СОВМЕЩЕННЫЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ *СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ* ИЛИ *ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ*.

МОТИВАЦИЯ – СОЕДИНЕНИЕ В ЕДИНОЕ ЦЕЛОЕ СВОЙСТВ, ПРИСУЩИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯМ РАЗЛИЧНЫХ МИРОВ

ОТ ПОЛИМЕРОВ: ГИБКОСТЬ, ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ, РАЗВИТЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ

ОТ НАНОЧАСТИЦ: ТВЕРДОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ВЫСОКАЯ УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ИНОГДА АНИЗОМЕТРИЧНОСТЬ

В СОВОКУПНОСТИ: РАЗВИТЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ, СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ, МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, БАРЬЕРНЫХ И ДР. СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Мы много знаем сейчас об исходных компонентах, прекурсорах (предшественниках) и очень много о свойствах конечных продуктов (нанокомпозитов). Иногда вызывает удивление, почему реальные свойства существенно ниже ожидаемых.

Проблема состоит в том, чтобы **правильно получить прекурсор и **правильно** его переработать в нанокомпозит, готовый к употреблению.**

Отсюда вытекают основные задачи данного сообщения, основанные на опыте работы лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН и кафедры коллоидной химии МГУ:

КЛЮЧЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- Способы подготовки (модификации) наночастиц слоистых силикатов и детонационных алмазов
- Совмещение полимерных матриц с наночастицами
- Степень дисперсности частиц в полимерных матрицах
- **Реология, морфология и структура системы при течении** (что происходит при переработке)
- Механические свойства нанокомпозитов (конструкционные материалы)
- Функциональные материалы на основе полимер-силикатных нанокомпозитов (медицина, электроника и др.)

Подготовка наночастиц к совмещению с полимерами

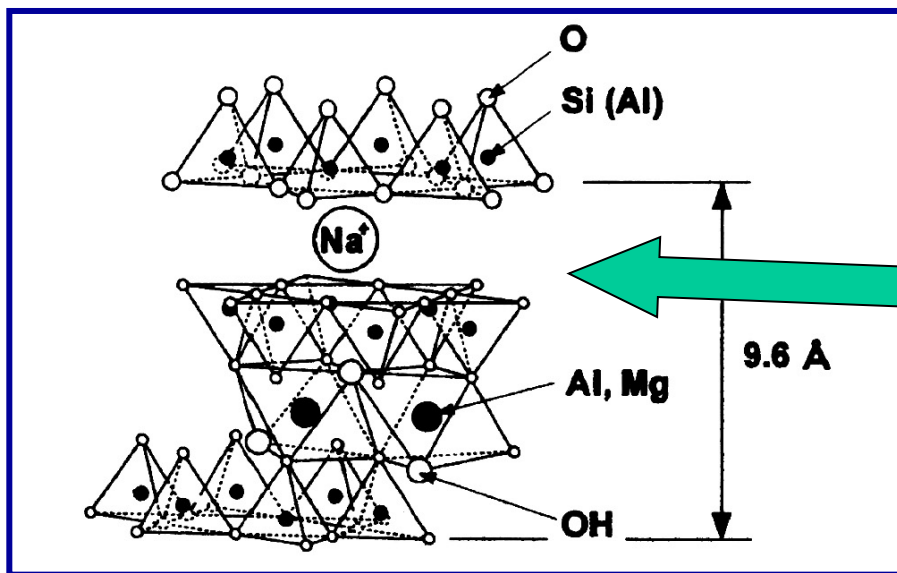
Из-за высокой поверхностной энергии и присутствия на поверхности функциональных групп, способных к взаимодействию, наночастицы склонны к агломерации и комкованию.

При обычном смешении с расплавами полимеров размеры большей доли частиц находятся в микронном и субмикронном диапазоне. Обработка поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными адсорбироваться на межфазных границах и препятствовать агрегации, существенно повышает степень дисперсности частиц в полимерной матрице.

В случае слоистых силикатов они способны проникать в кристаллическую структуру, изменяя ее параметры.

В случае наноалмазов существует и другой путь, а именно: блокировка функциональных групп на поверхности монокристаллических частиц.

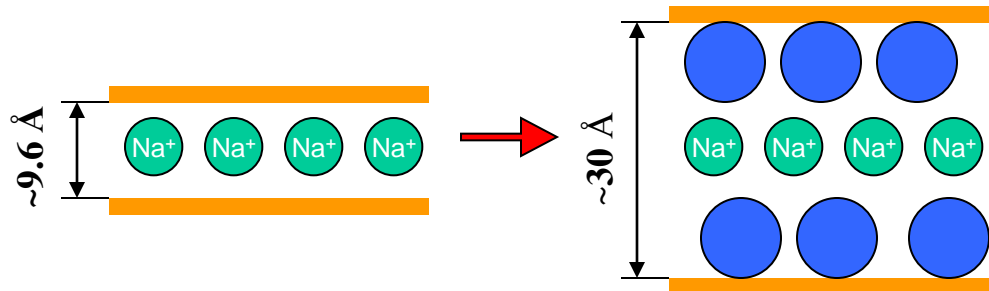
Особенности строения слоистых силикатов



**Межслоевые
нанопространства –
ячейки для размещения
активных специй**

Структура Na-монтмориллонита

Традиционным ПАВ является
диоктадецилдиметиламмоний
бромид



НАНОАЛМАЗЫ

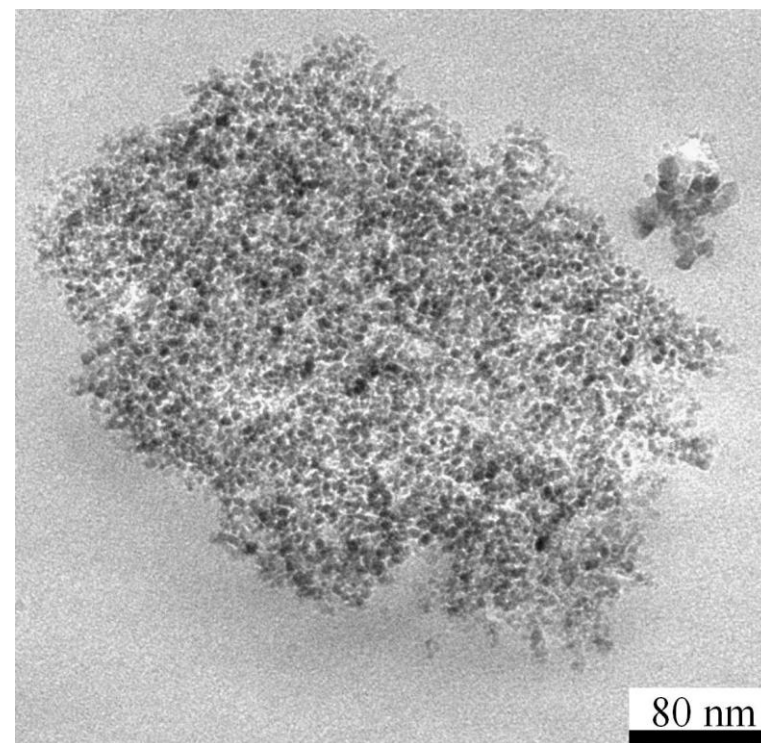
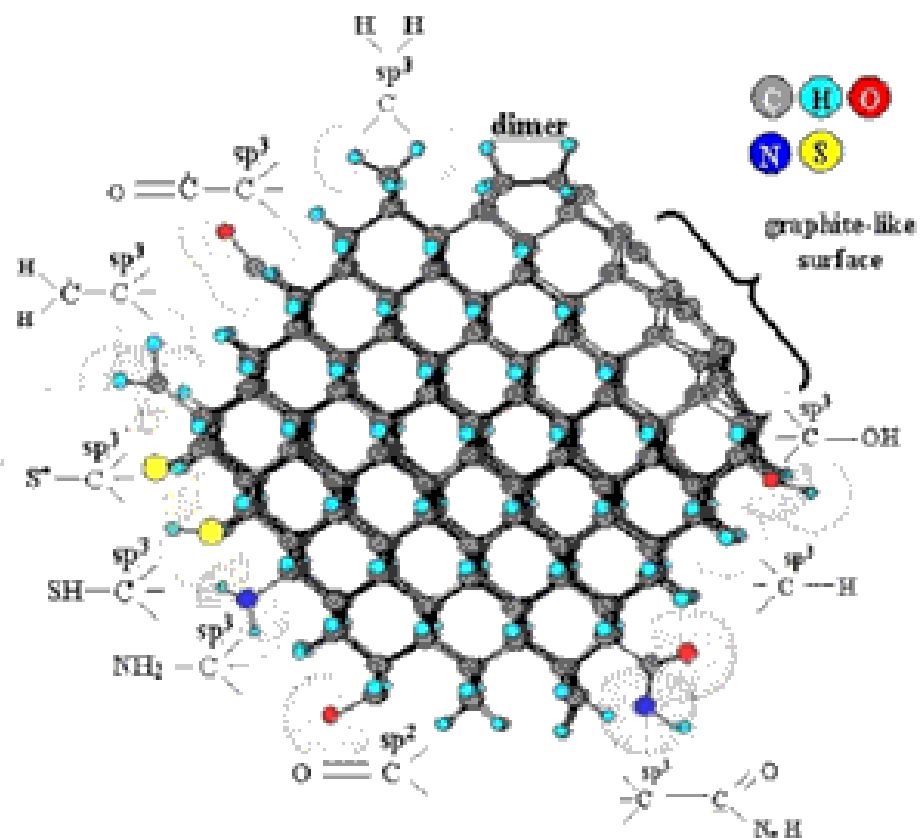
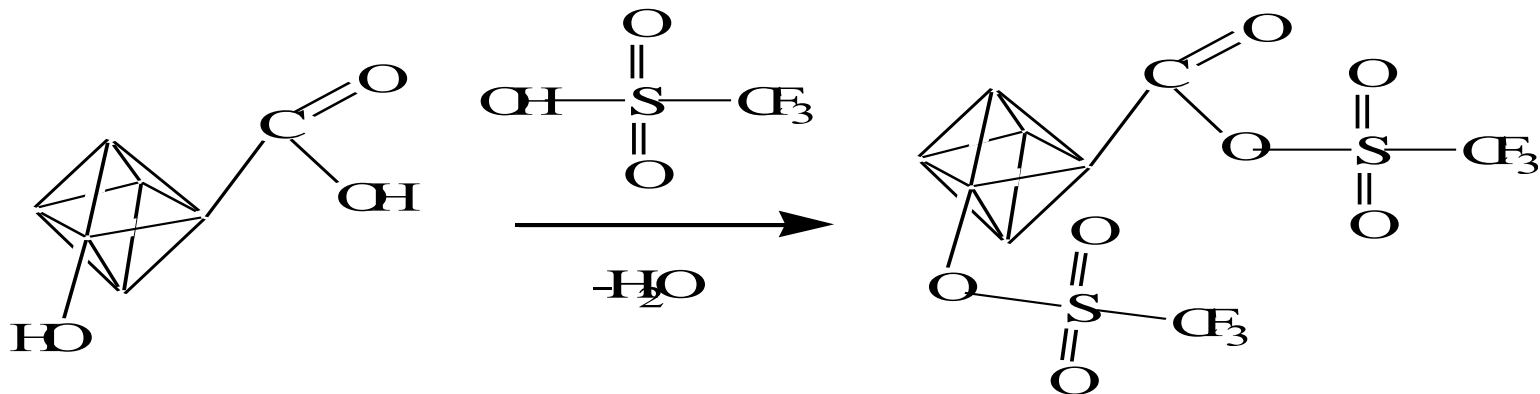
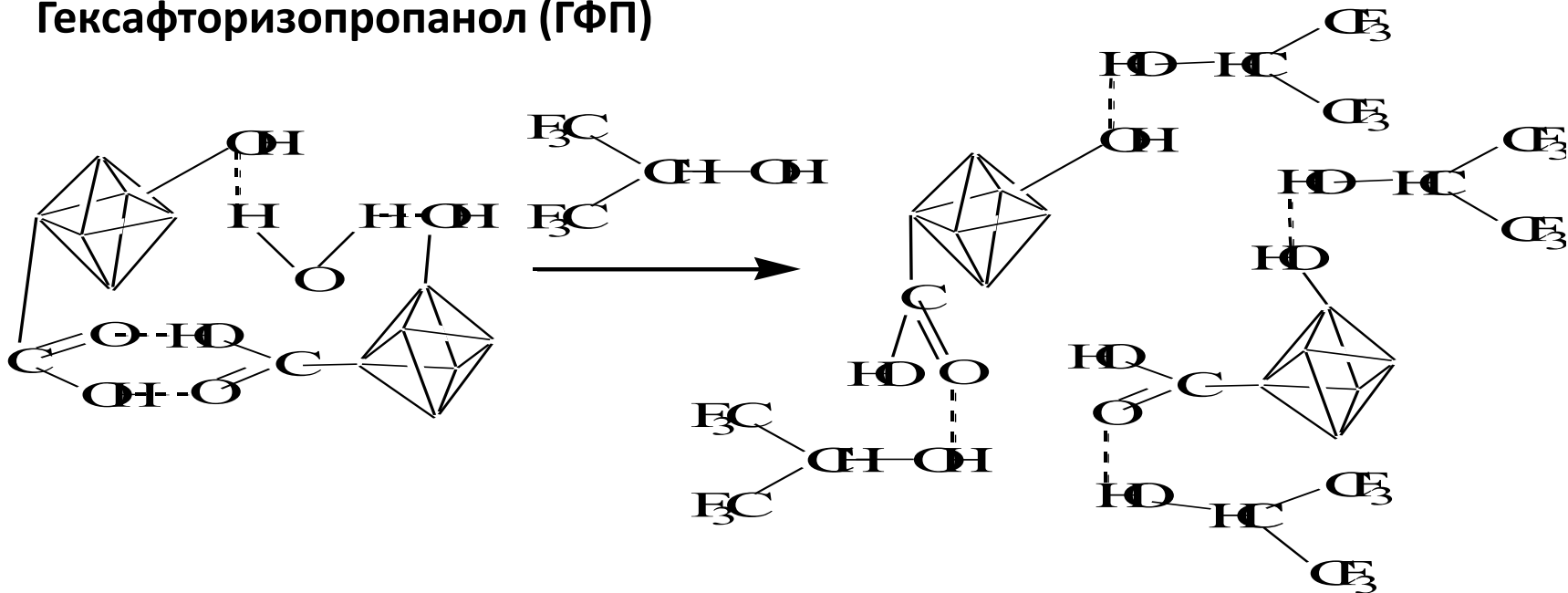


Схема модификации ДНА (и.и.Константинов, В.В.Карбушев)

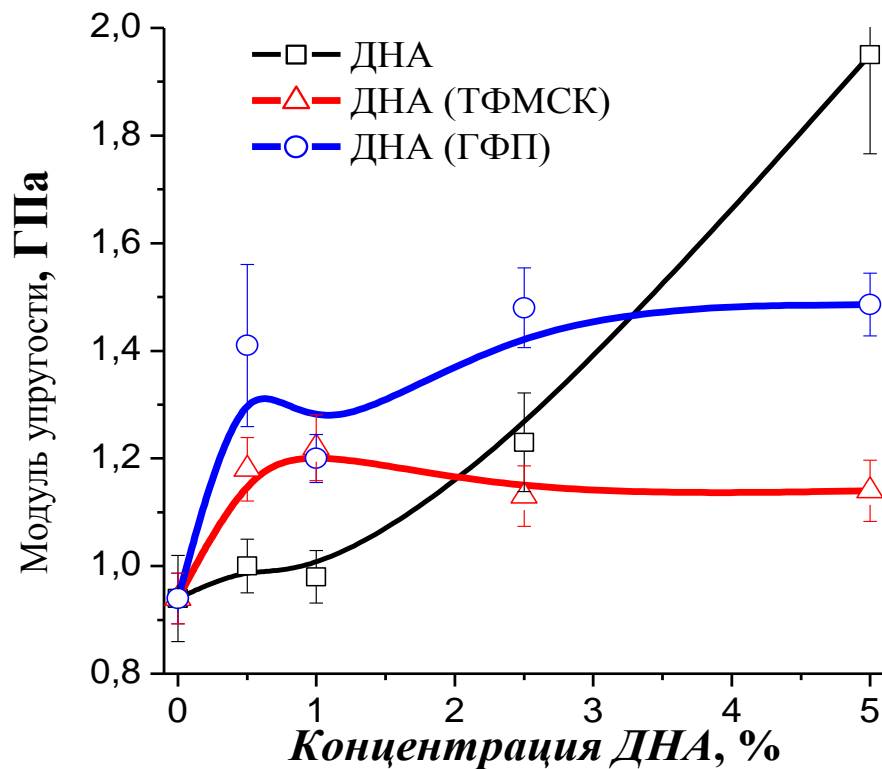
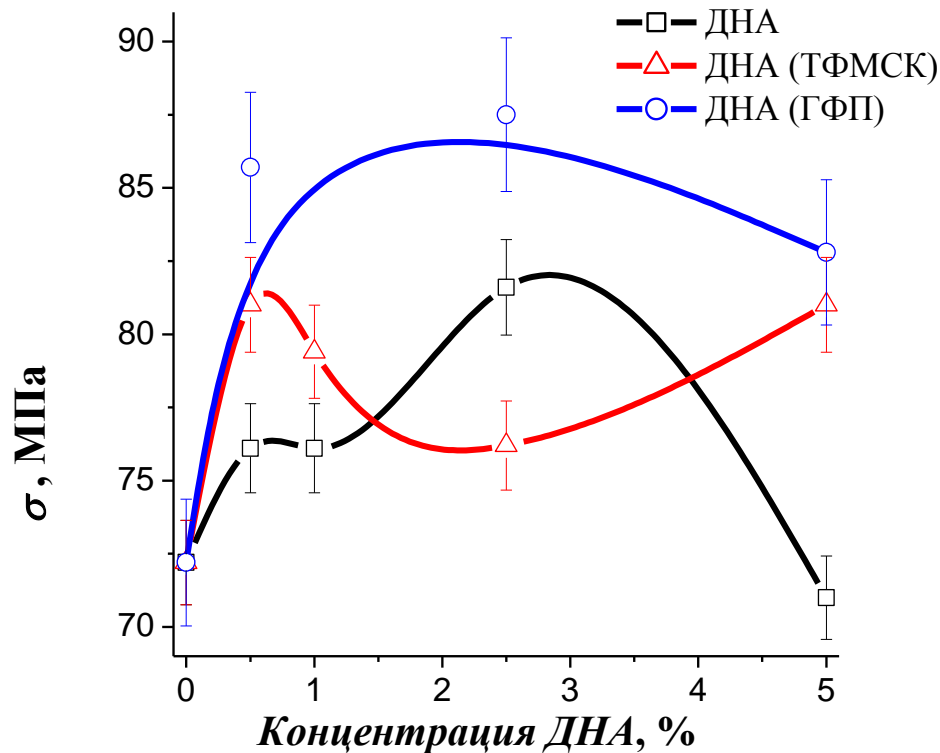
3-фторметансульфо кислота (ТФМСК)



Гексафторизопропанол (ГФП)



Механические свойства композиций на основе ПСФ при растяжении (В.В.Карбушев, Н.Н.Тихонов)



Наилучшие механические свойства проявляют композиции с ДНА, модифицированным ГФП: предел текучести увеличивается на 20%, модуль упругости – на 55% (при 0.5% ДНА)

Таким образом, ПАВ и блокировка функциональных групп на поверхности частиц позволяют частично решить проблему агломерации.

Однако, после такой модификации частицы необходимо совместить с полимерной матрицей. Как это сделать, чтобы не потерять те преимущества, которые сулят наноразмеры частиц?

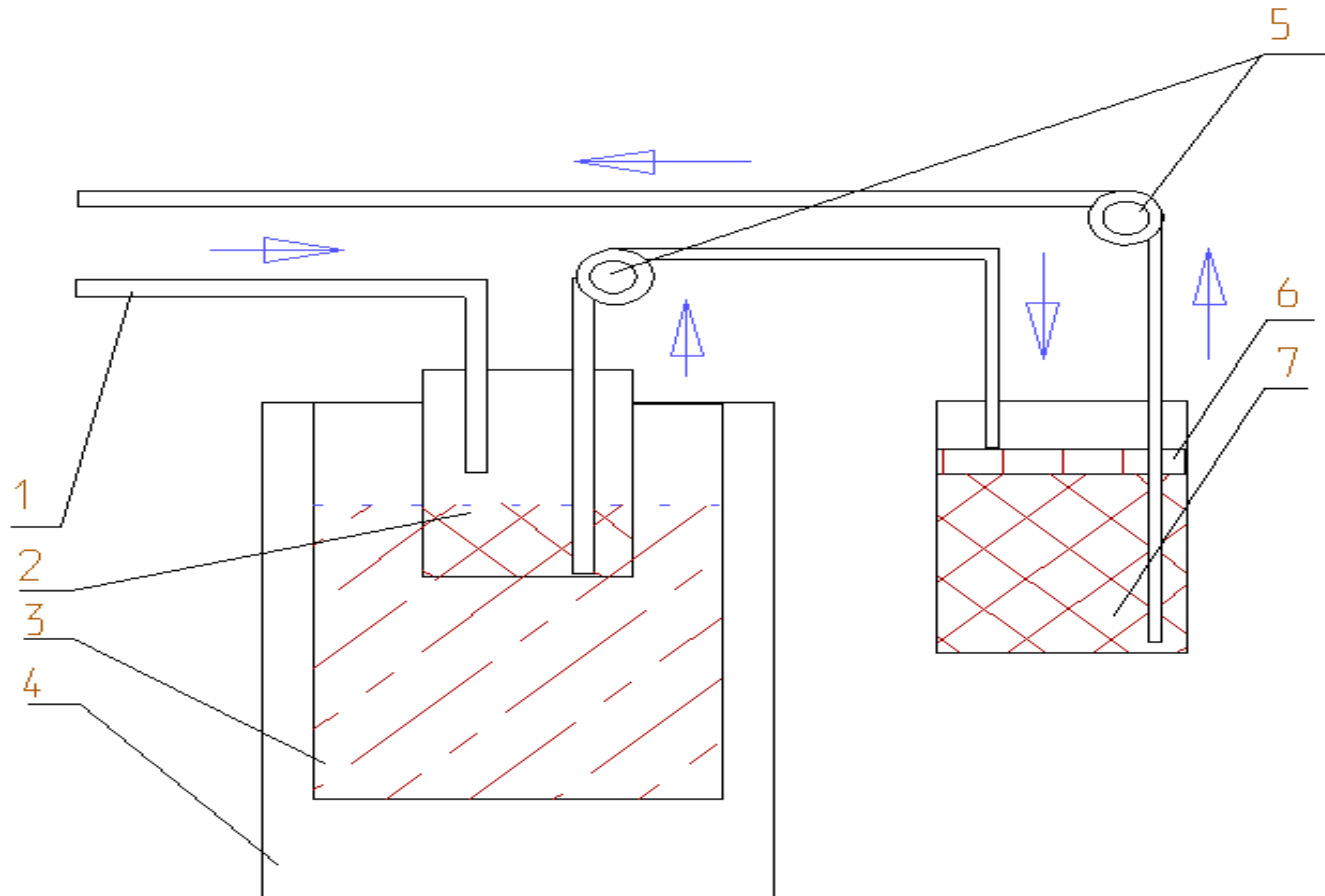
С ОВМЕЩЕНИЕ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

(на примере сополимера стирола с акрилонитрилом, САН и ДНА)

- 1 Традиционное механическое смешение;**
- 2 Смешение на режиме эластической турбулентности (СПУРТа), в котором развиваются нерегулярности потока, диспергирующие агломераты частиц;**
- 3 Распределение частиц наполнителя в растворе полимера в поле ультразвука с последующим получением плёнок из дисперсий методом полива;**
- 4 «Коллоидное» осаждение частиц наполнителя на поверхность полимера в инертной жидкой среде в поле ультразвука с последующим выделением композита фильтрацией, сушкой и формованием.**

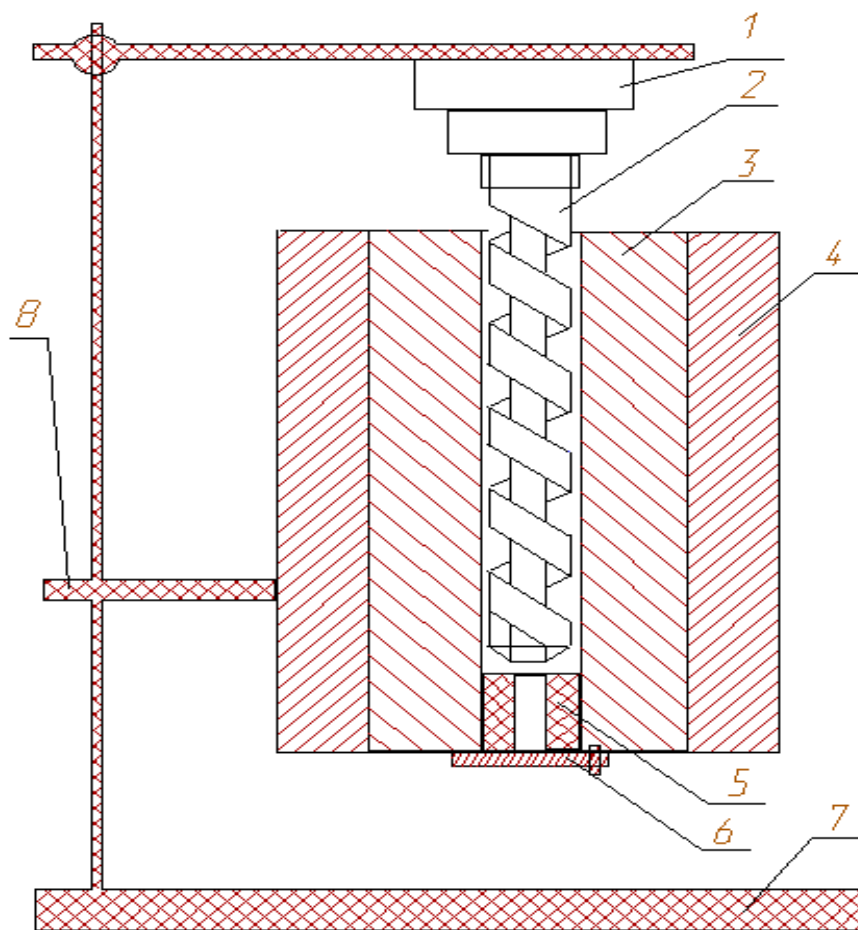
А.В.Семаков В.В.Карбушев, И.И.Константинов

Схема метода «коллоидного осаждения»



1-подача порошков полимера и ДНА; 2-реактор (сосуд с инертной жидкой средой); 3-вода; 4-ультразвуковой диспергатор ванного типа; 5-насосы; 6-фильтры; 7- инертная жидкость на рекуперацию или возврат в цикл.

Схема смешения в режиме «срыва»



Принципиальная схема лабораторного смесителя:

1-привод; 2-шнек; 3-рабочая камера; 4-печь с электрообогревом; 5-капилляр; 6-запорный механизм; 7-опорная плита; 8-держатель.

Подготовка компонентов
(сушка, взвешивание)

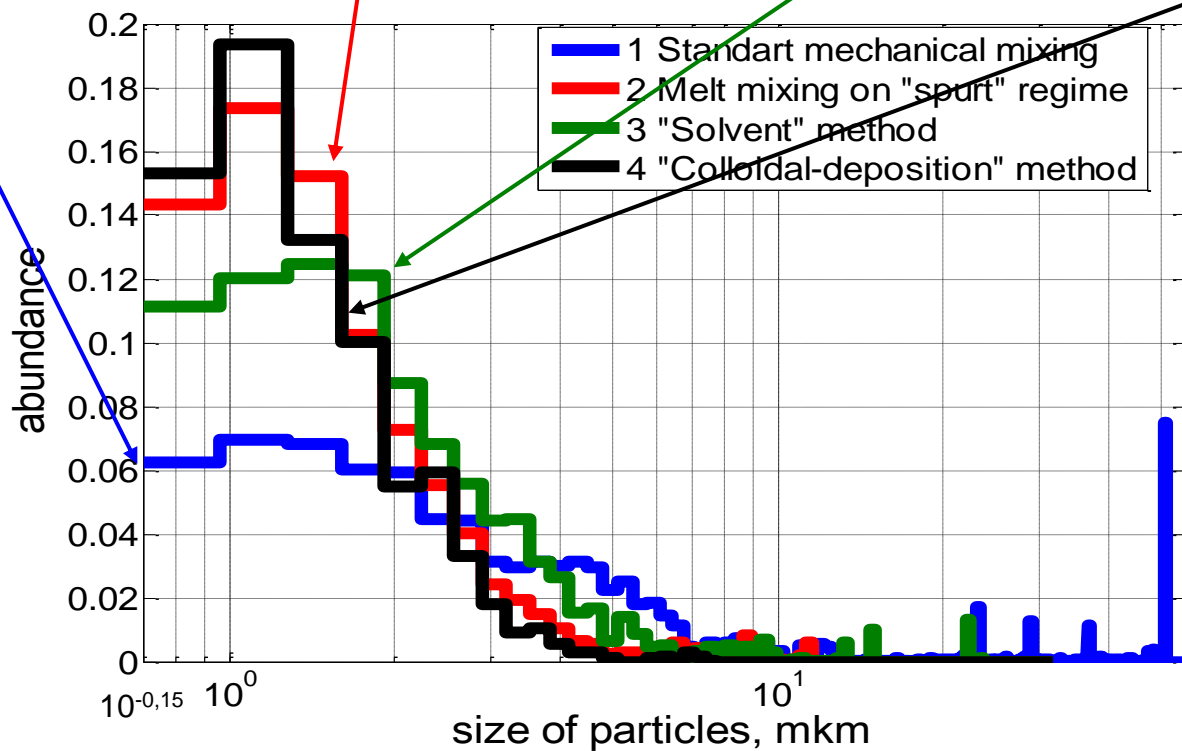
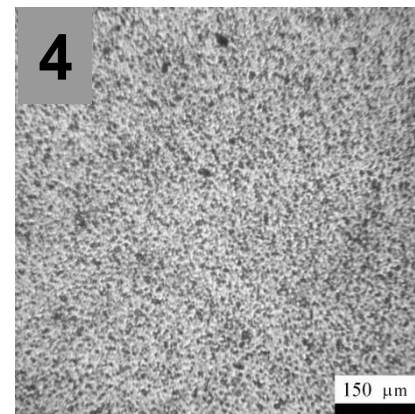
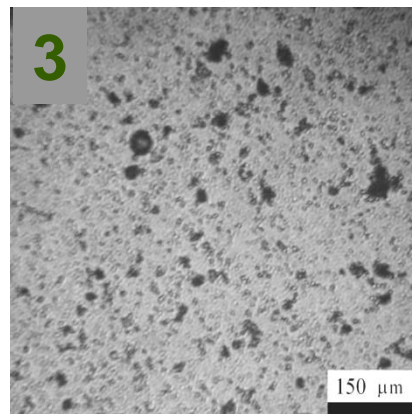
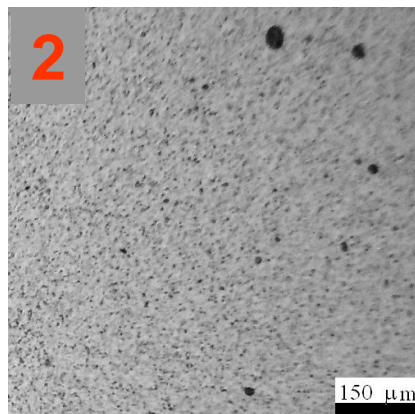
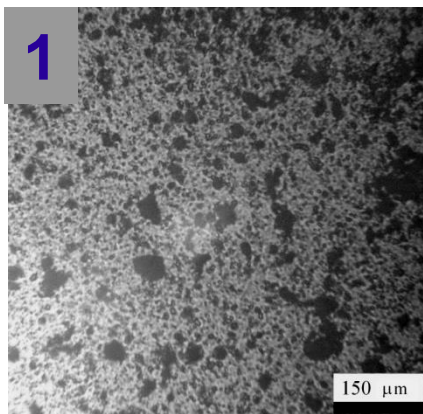
Загрузка компонентов
в прогретую камеру
смесителя

**Смешение в режиме
«срыва» или «спурта»**

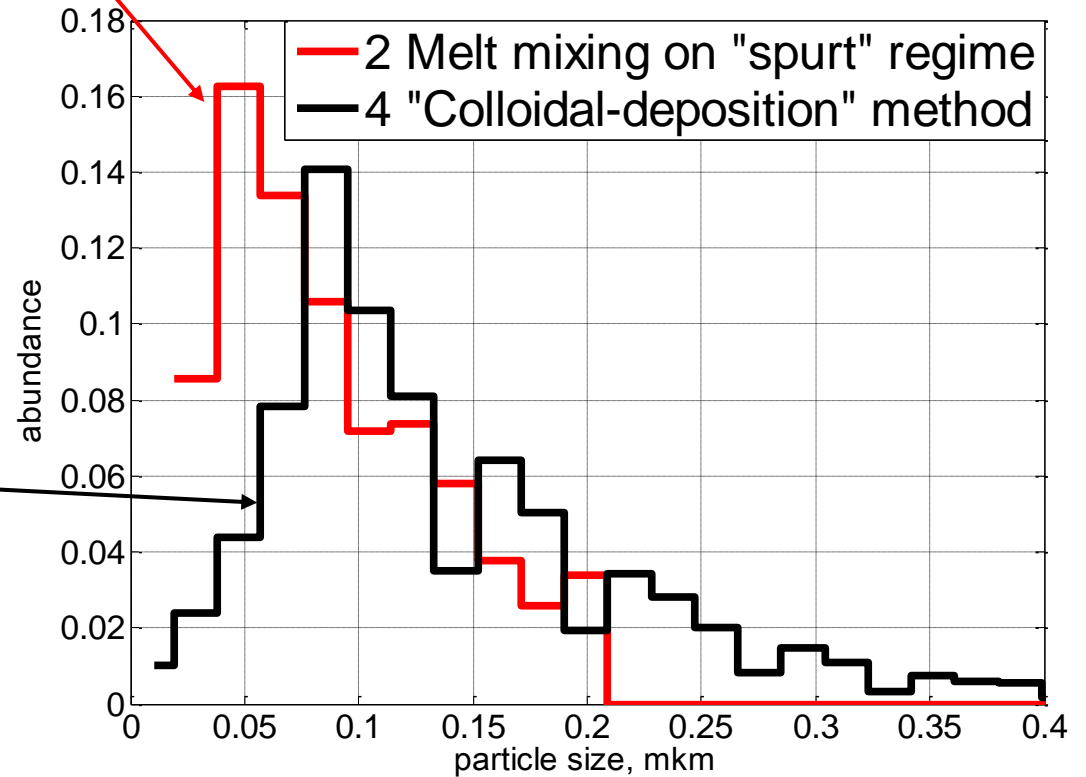
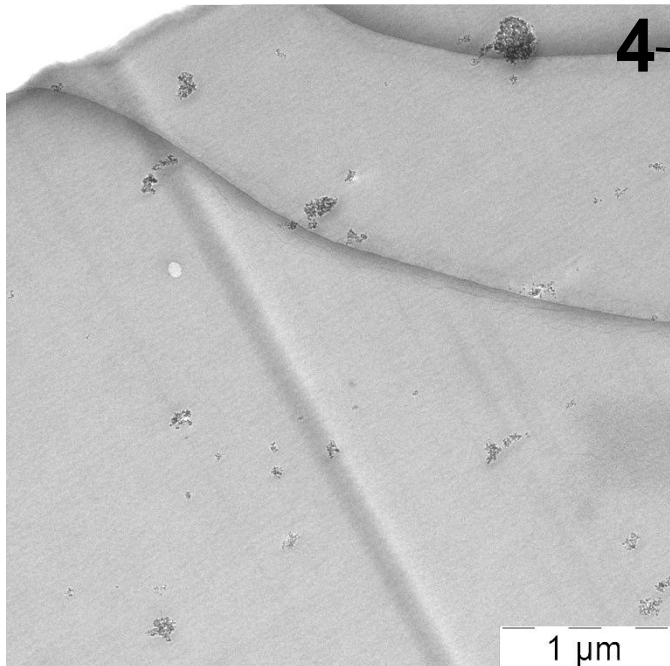
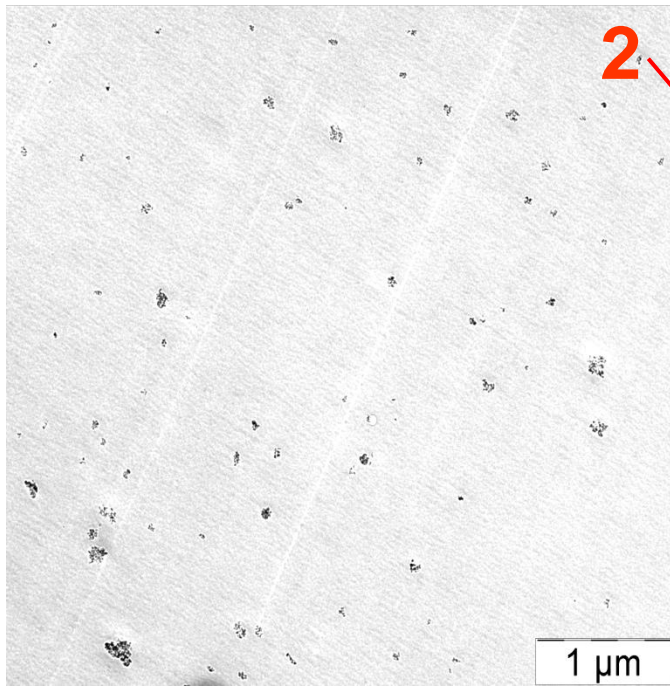
Выгрузка смеси

Какое же распределение частиц по размерам получается в каждом из этих способов?

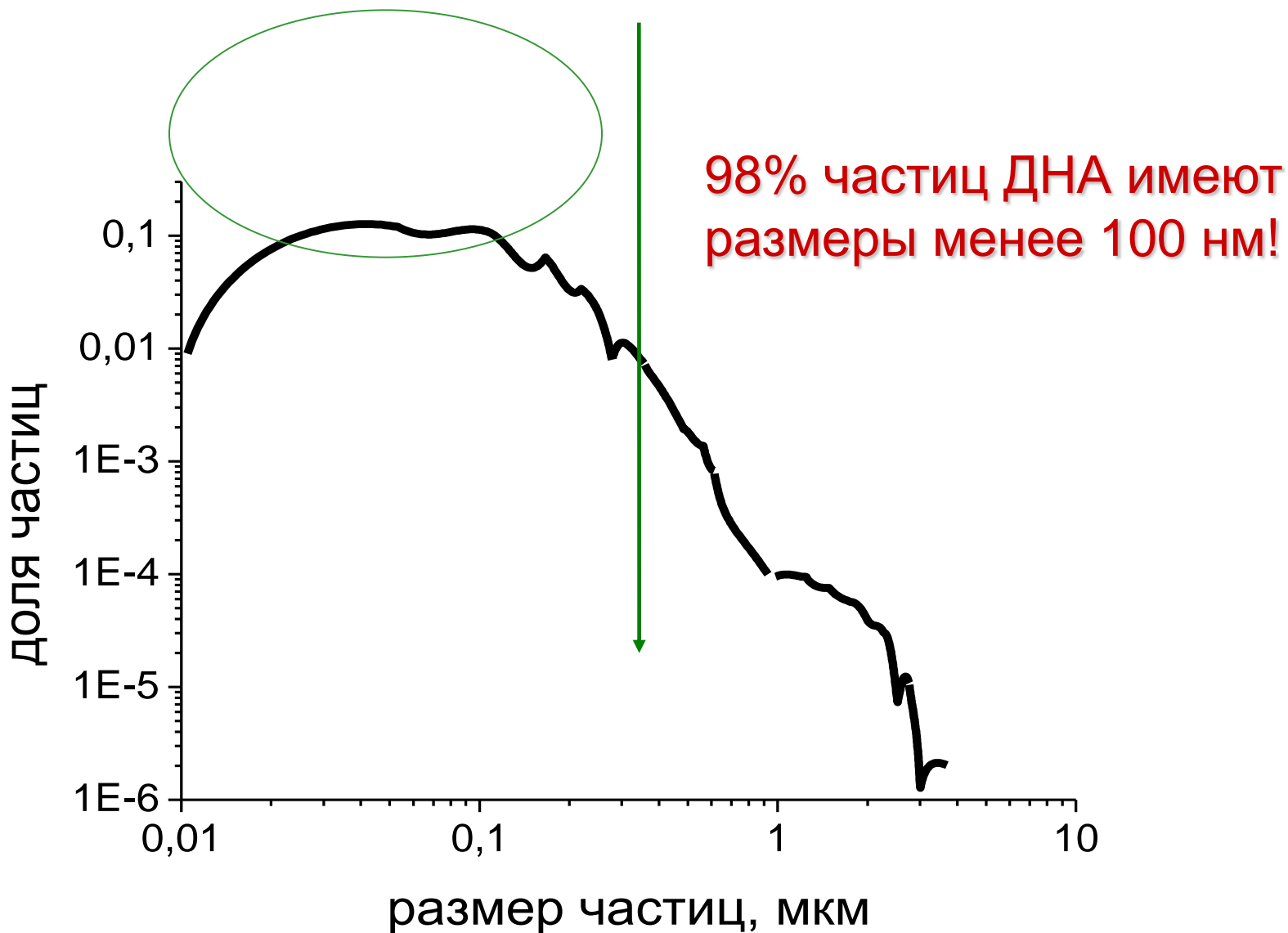
САН+1% НА (оптический диапазон)



Электронно-микроскопические снимки (нанодиапазон)

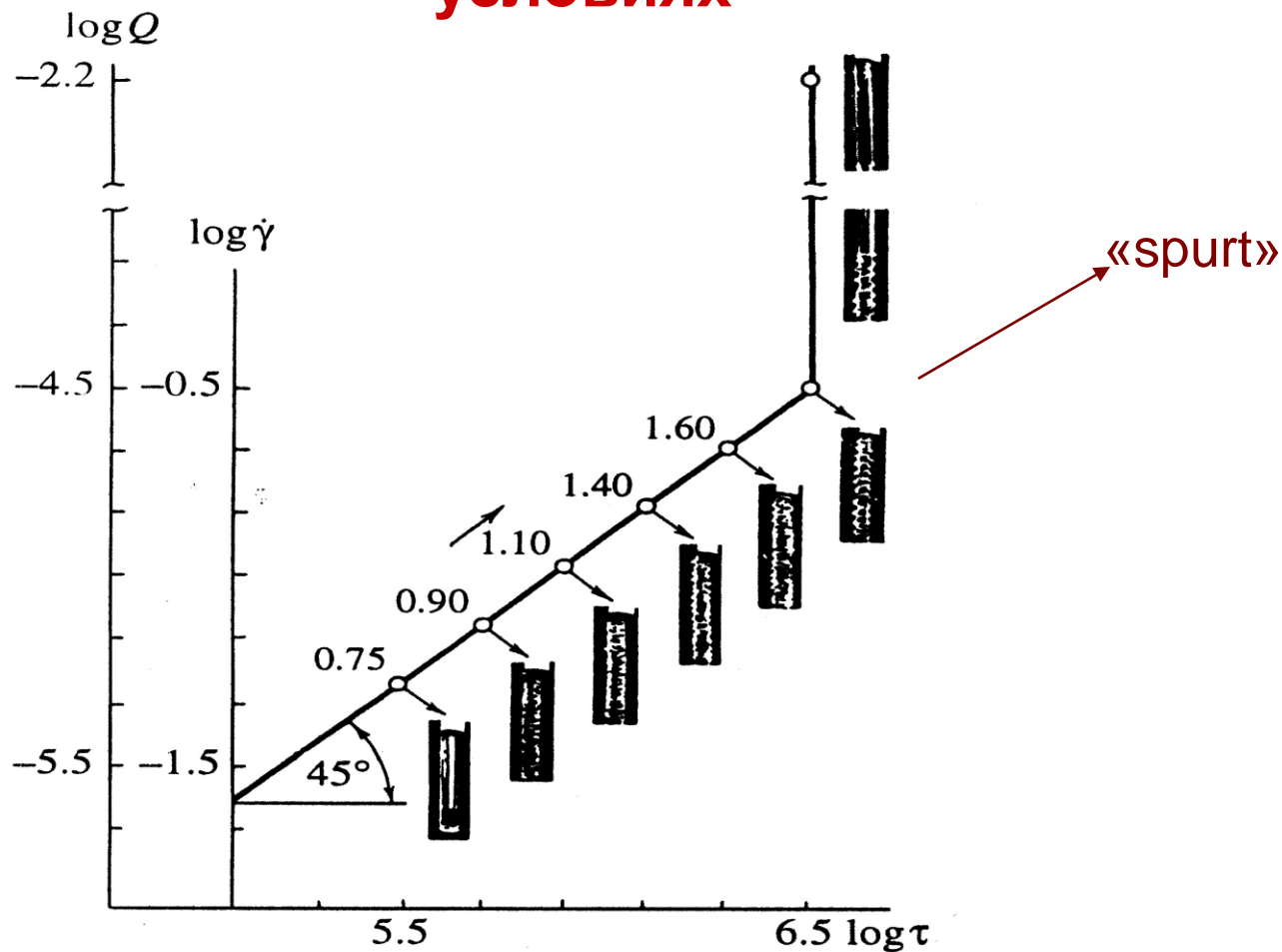


Обобщенная кривая полидисперсности для САН/1% ДНА композита, полученного на режиме «спурта»



ЧТО ТАКОЕ «СПУРТ»?

Кривая течения монодисперсного полибутадиена и внешний вид экструдатов, полученных в разных условиях



Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин и др. (1970-1975)

Поверхность экструдатов САН , полученных при разных напряжениях сдвига

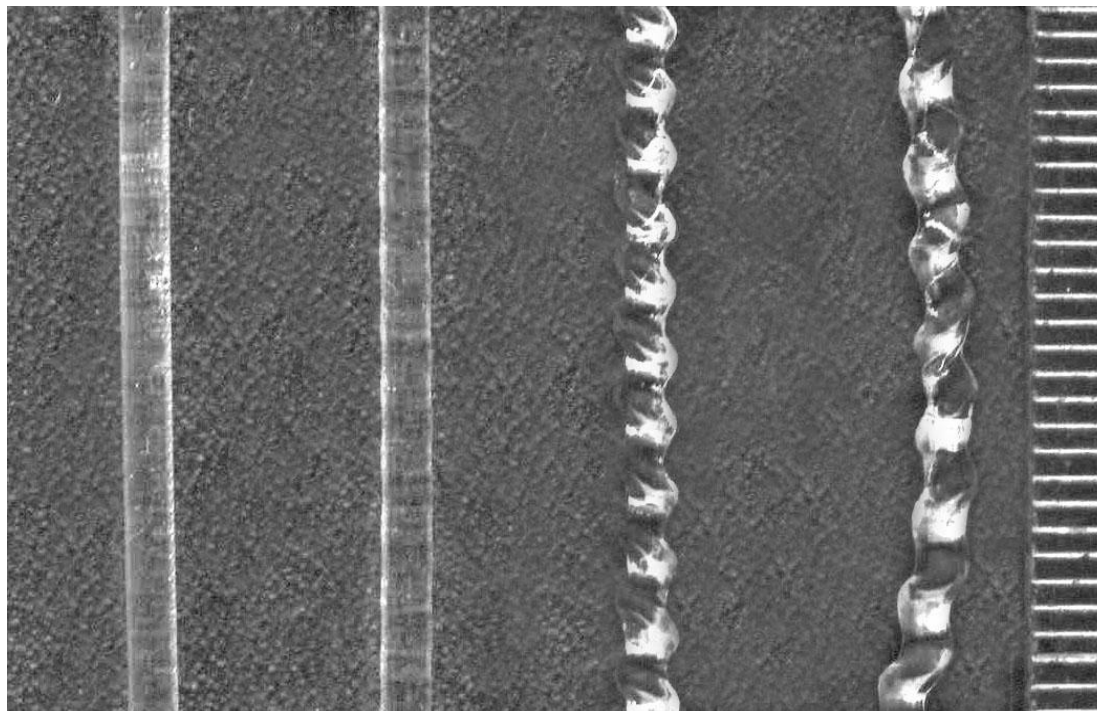
$\log \tau =$

5,39

5,48

5,51

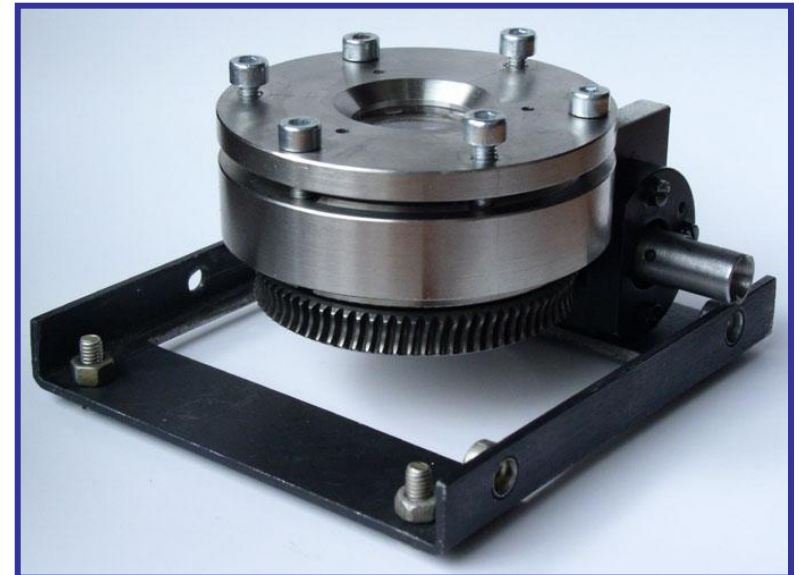
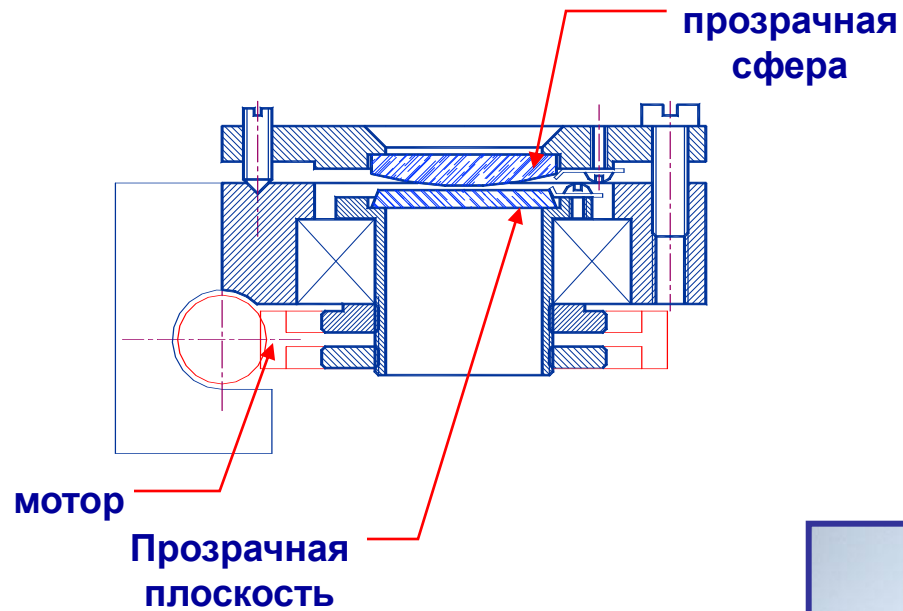
5,53



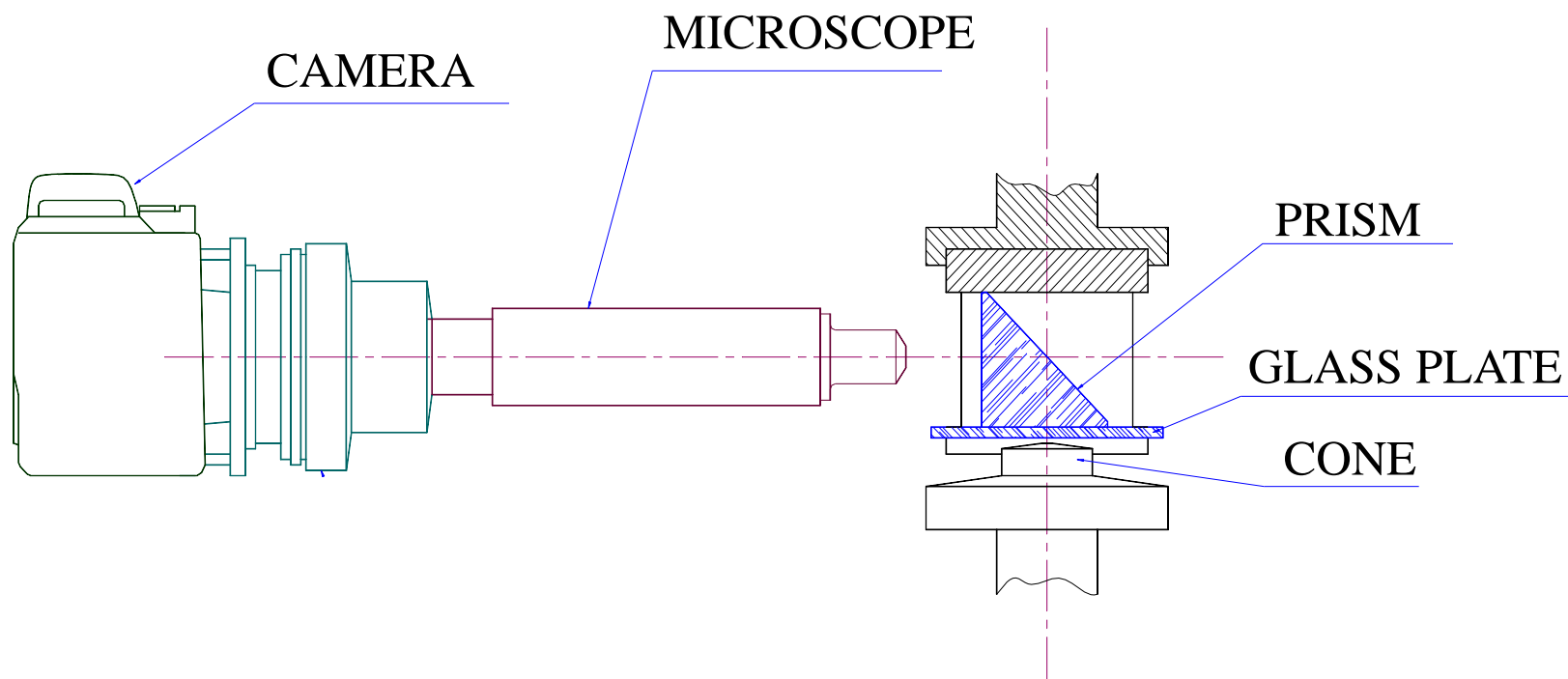
Scale is 1 mm

В.Е.Древаль, Г.Б.Васильев и др.,2004

Что происходит в ротационных течениях (визуализация потока *in situ*)?

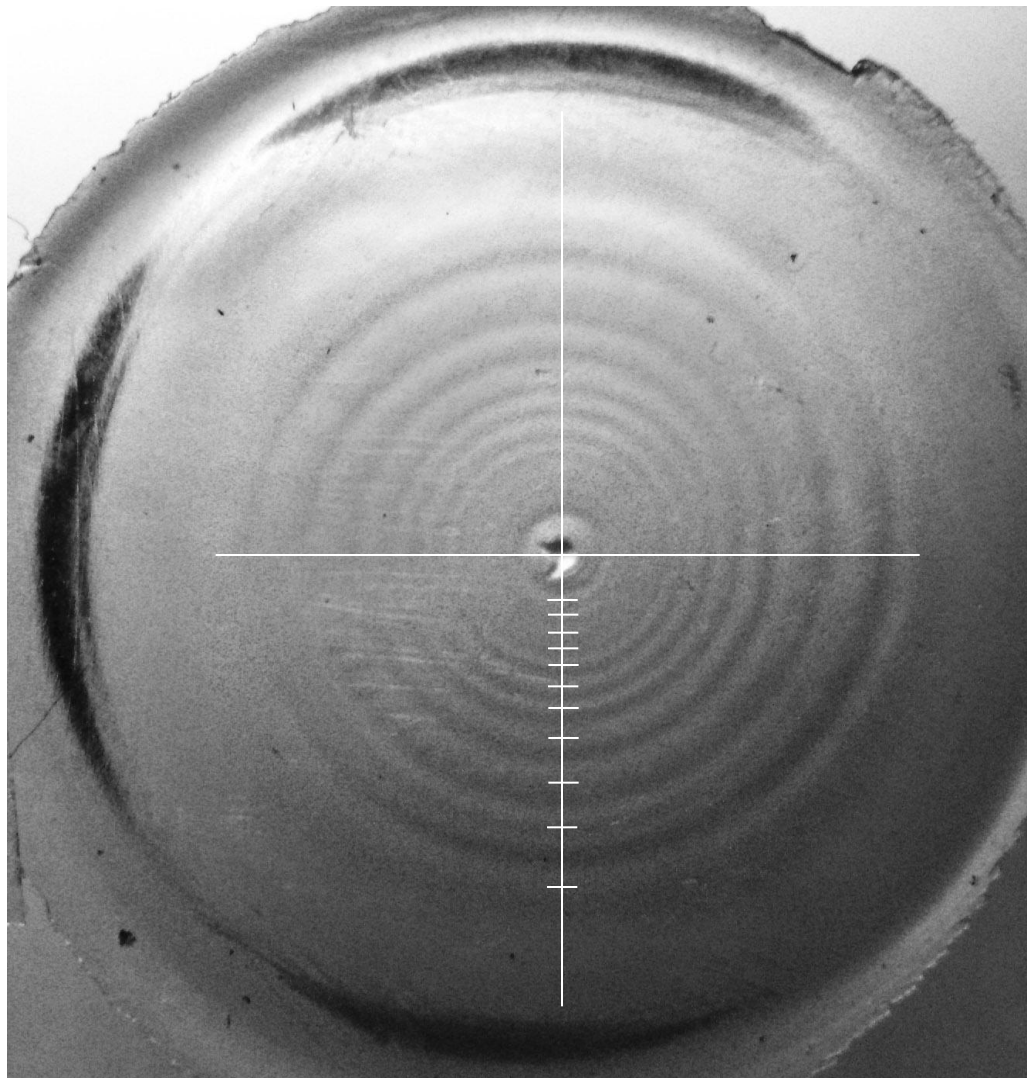


Устройство для визуализации «криволинейного» потока в отраженном и проходящем свете



А.К.Терешин

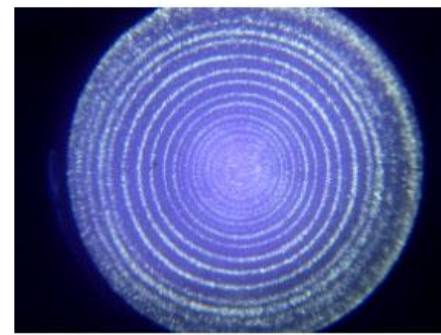
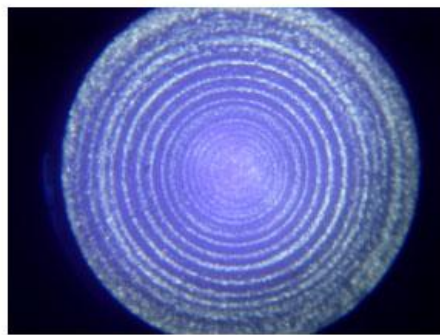
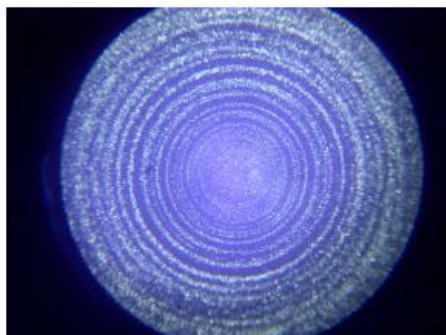
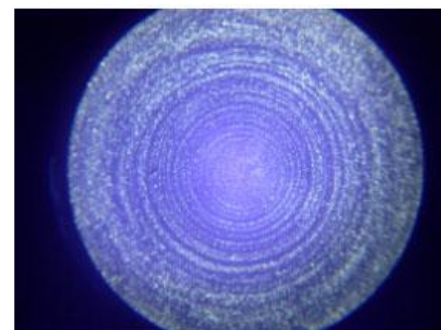
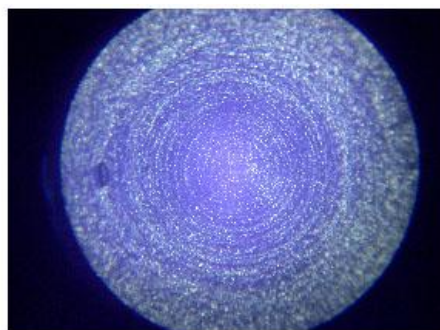
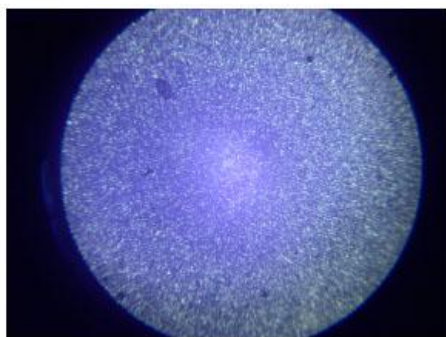
Поверхность разрыва образца после достижения режима «спурта» в ротационном течении для расплава поликарбоната



Таким образом, и в капиллярном, и в ротационном течениях сильные механические поля вызывают появление в расплавах полимеров регулярных или нерегулярных искажений.

Что же происходит при течении нанокомпозитов, ведь течение – обязательный процесс при их переработке, и мы должны знать его закономерности?

Стадии формирования регулярной морфологии для раствора ПИБ, наполненного 7% наночастиц глины (интервал между снимками 5 мин.)



В системе возникают неустойчивости-дефекты, хоть и регулярные. Каковы причины?

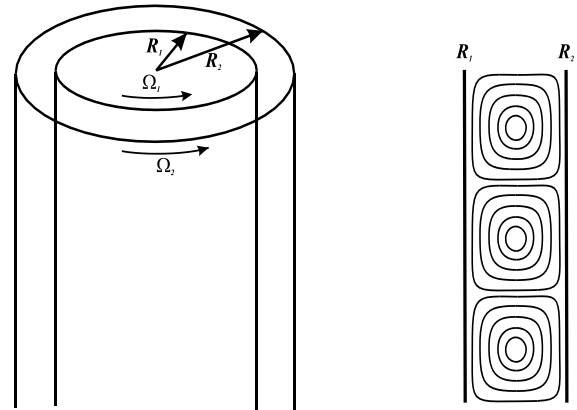
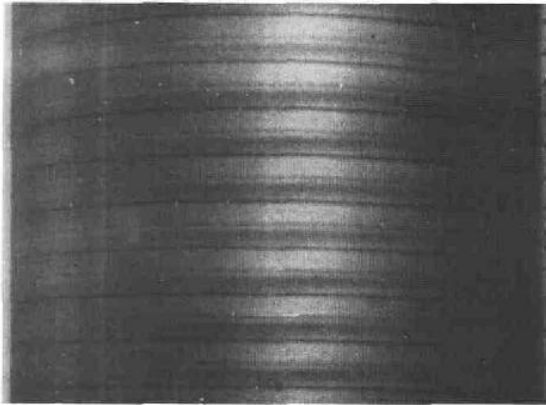
Есть одно общее обстоятельство проявления таких дефектов – сильные течения, т.е. высокие скорости и напряжения сдвига.

Что же известно о дефектах такого рода в разбавленных и концентрированных полимерных и коллоидных системах?

Ламинарное (гомогенное) течение любых жидкостей возможно только в определенном диапазоне скоростей. А переход от ламинарного к турбулентному течению - это рейнольдсовская турбулентность жидкостей, обусловленная соотношением сил инерции и вязкого трения.

В высоковязких полимерных жидкостях – растворах и расплавах полимеров - нарушение режима ламинарного течения в общем случае обусловлено упругостью среды.

При круговом течении вязкой жидкости между двумя цилиндрами (при так называемом куэттовском течении), один из которых (наружный) неподвижен, а другой (внутренний) вращается, возникает классический эффект образования регулярных структур, называемых ячейками Тейлора. Эти вторичные течения, или вихри, накладываются на основное окружное движение жидкости



Образование ячеек Тейлора при куэттовском течении вязкой жидкости обусловлено соотношением между центробежными и вязкими силами, которое определяется безразмерным критерием (числом) Тейлора

$$Ta = \frac{4\Omega^2 R^4}{\nu^2}$$

где Ω - окружная частота вращения, R – средний радиус коаксиальных цилиндров и ν - кинематическая вязкость (вязкость, деленная на плотность жидкости).

Возникновение вихревых структур – ячеек Тейлора – становится возможным при превышении критического значения числа Тейлора, Ta_{cr} . Критическое значение числа Тейлора близко к 1700.

Ситуация радикально меняется для случая, представляющего основной интерес для целей настоящего обзора – когда полимерная или коллоидная среда обладает упругими свойствами. Картина структурообразования в этом случае становится существенно более богатой, так как появляются вихри различного типа и размеров. При этом характер образующейся структуры и расположение вихрей зависит от упругости среды.

Принципиальным обстоятельством, выявленным при анализе структурообразования в упругой жидкости при ее куэттовском течении, является то, что критическое значение числа Тейлора при течении вязкоупругих сред определяется в зависимости от числа Вайссенберга (W_i):

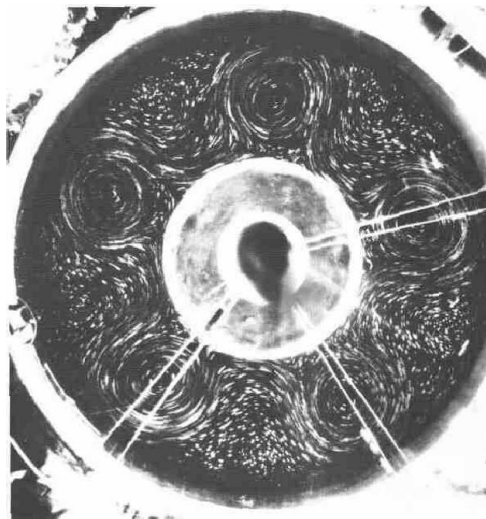
$$Ta_{cr} = \varepsilon^{1/2} W_i$$

где число Вайссенберга W_i представляет собой соотношение между нормальными и касательными напряжениями, а

$$\varepsilon = \delta / R \quad , \text{ где } R - \text{ среднее значение радиусов цилиндров.}$$

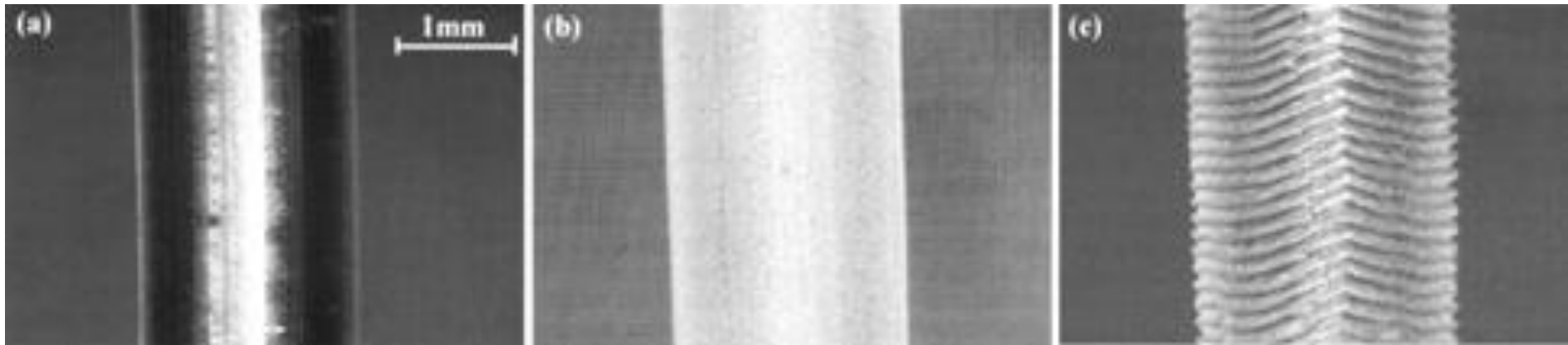
При этом структурообразование происходит вне зависимости от числа Рейнольдса, т.е. этот процесс никак не связан с инерционностью потока и полностью определяется тем, что текущая жидкость проявляет упругие свойства и обязательно имеет место, если первая разность нормальных напряжений (как мера упругости среды) существенно превысит касательные напряжения.

В отличие от ячеек Тейлора, которые возникают в плоскости, параллельной осям цилиндров, для разбавленных растворов описано также образование вихрей в плоскости, нормальной оси:

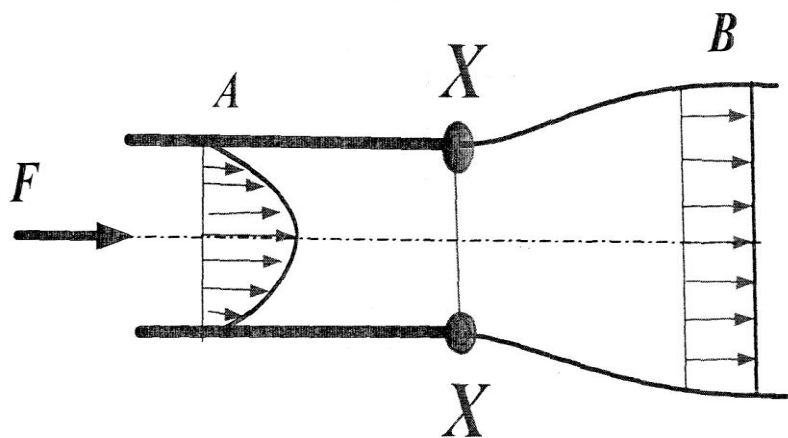


Хорошо известным эффектом образования регулярной структуры является возникновение так называемой «акульей кожи» (*shark-skin*). На рисунке представлено постепенное развитие периодической структуры по мере увеличения скорости течения: от гладкой струи (a), через помутнение (b) - что отвечает образованию дефектов с размерами порядка длины волны света (т.е. на субмикронной шкале) - и вплоть до формирования регулярной периодической поверхностной структуры макроскопических размеров (c).

Речь идет о различных стадиях проявления «спурта».



Механизм этого явления связан с автоколебаниями, возникающими при перестройке профиля скоростей на выходе из канала, как это показано на рисунке. Если внутри канала (левая часть рисунка) профиль скоростей **A** параболический, то после выхода из канала – в образовавшейся струе – получается плоский профиль скоростей **B** (правая часть рисунка).



Выходное сечение **X-X** оказывается областью сингулярности – разрыва, и перестройка профиля скоростей происходит под действием растягивающих напряжений (внутри канала в расплаве действуют сдвиговые напряжения). Если эти напряжения превысят предел прочности расплава, то возникают разрывы по поверхности струи.

Выходное сечение является эффективным концентратором напряжений, поэтому это явление происходит в периодическом режиме – в режиме автоколебаний. Если встретите в литературе термин «скольжение-прилипание» (“stick-slip”), это именно оно.

Обычно эффект автоколебаний исследуется при истечении полимерной жидкости из капилляра с круглым поперечным сечением. Однако аналогичные по смыслу – и даже более богатые по проявлению – эффекты структурообразования наблюдаются при течении через плоские каналы. Пример, показанный на рисунке, демонстрирует, что в этом случае возможно разделение плоской струи на несколько параллельных полос, а внутри каждой полосы возникает мозаичная и/или шевронная структура.



А.В.Семаков

Структурообразование в многофазных системах

Под многофазными (точнее, многокомпонентными) системами имеются в виду объекты трех типов – коллоидные системы, суспензии с частицами, достаточно крупными, чтобы в них отсутствовали эффекты, обусловленные броуновским движением, и смеси полимеров.

Соотношение между броуновскими и гидродинамическими эффектами определяется безразмерным критерием – числом Пекле, которое выражается следующим образом:

$$Pe = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R^3}{k_B T}$$

где η_m – вязкость дисперсионной среды, R – характерный размер диспергированных частиц, k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Эффекты, связанные с броуновским движением, несущественны при выполнении условия $Pe \gg 1$.

В двухкомпонентных системах, в которых размер частиц дисперсной фазы существенно превышает характерный размер коллоидных частиц и можно исключить все эффекты, связанные с броуновским движением, наблюдаются практически те же явления структурообразования, что и в коллоидных системах.

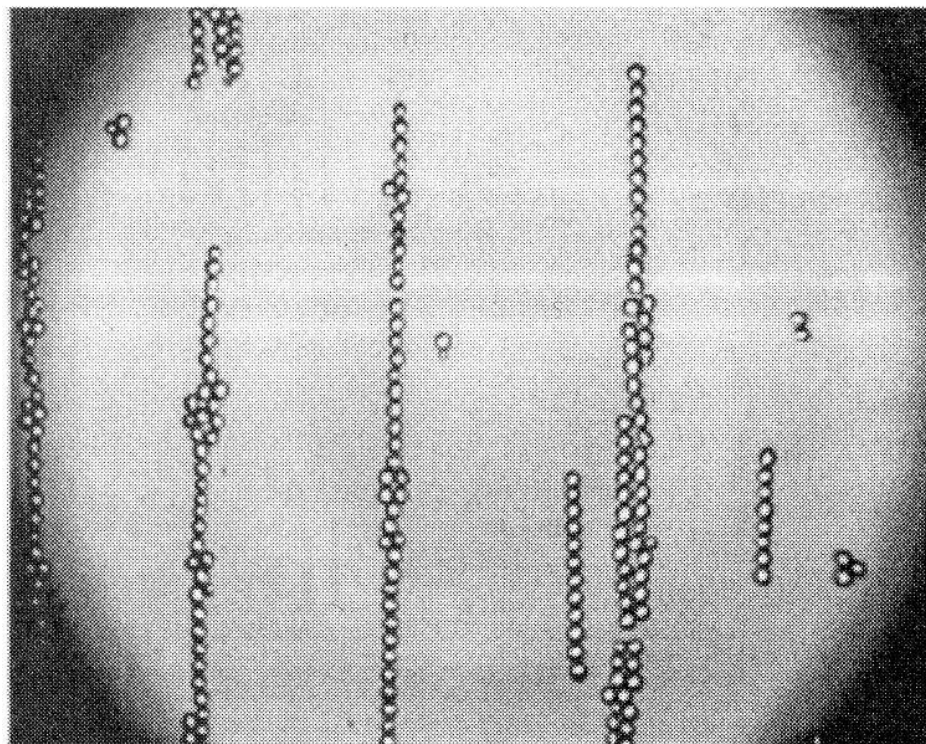
При куэттовском течении коллоидных систем неоднократно наблюдалось образование периодических структур, причем механизм этого явления может быть различным. Их принято подразделять на два основных типа. Первый – это **стратифицирование**, т.е. разделение потока (в особенности при ротационном движении между двумя цилиндрами) на полосы сдвига - “*banded structure*” или “*shear bands*”.

Второй случай - это образование множества полос с типично циркуляционным движением между ними - “*vorticity banding*”, внешне подобным образованию ячеек Тейлора. Такие структуры были описаны в многочисленных работах, в которых исследовались растворы полимеров и мицеллярные коллоидные системы.

По-видимому, первым экспериментальным свидетельством эффекта выстраивания диспергированных шариков в регулярные цепочки были наблюдения, представленные в работе [J. Michele, R. Pätzold, R. Donis, Alignment and aggregation effects in suspensions of spheres in non-Newtonian medias, *Rheol. Acta*, v. 16, # 3, 317-321 (1977)], причем авторы показали, что это явление имеет место только в вязкоупругой среде, а число Вайссенберга (определенное по отношению нормальных к касательным напряжениям) при этом достигает 10.

Это соответствовало теоретическим предсказаниям Гизекуса (H. Gieseke, Die Bewegung von Teilchen in Strömungen nicht-newtonscher Flüssigkeiten, *Z. Angew. Math.Mech*, v. 58, T26-37 (1978))

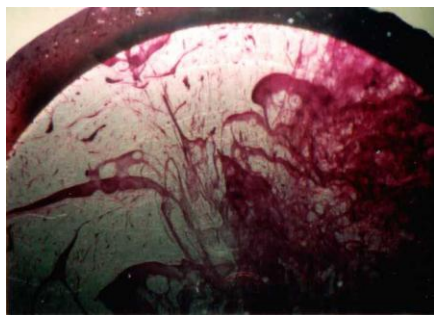
Твердые шарики полиметилметакрилата, помещенные в вязкоупругий раствор полиакриламида, при сдвиговом течении образовывали регулярно построенные цепочки, как это показано на микрофотографии, заимствованной из работы (M.R. Lyon, D.W. Mead, R.E. Elliot, L.G. Leal, Structure formation in moderately concentrated viscoelastic suspensions in simple shear flow, *J. Rheol.*, v. 45, # 4, 881-890 (2001)). Любопытно, что при этом наблюдалось уменьшение эффективной вязкости суспензии!



Таким образом, формирование регулярных структур возможно в **расплавах** индивидуальных полимеров, в **эмульсиях** (предпочтительно, с вязкоупругими фазами) и в **дисперсиях** (суспензиях), как с коллоидными, так и с более грубыми размерами частиц.

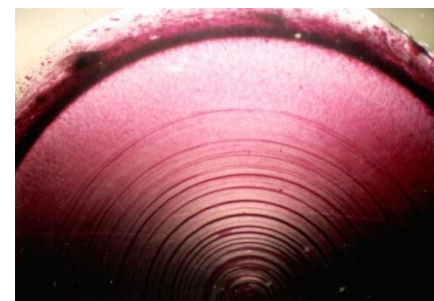
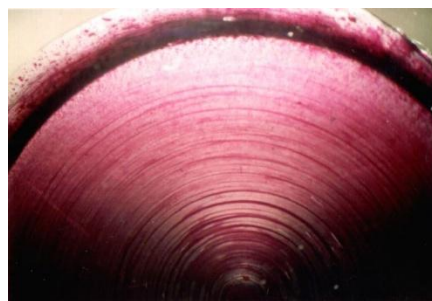
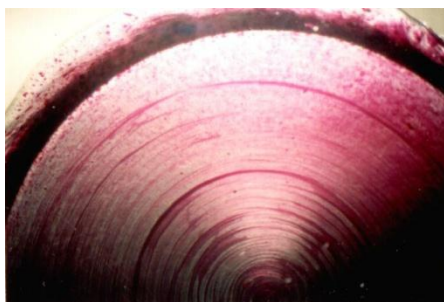
Попытаемся объяснить причины регулярного упорядочения (или регулярной фрагментации) полимерных систем.

Эмульсии: последовательные стадии смешения водных ЖК-растворов гидроксипропилцеллюлозы (розовый цвет) и раствора ПИБ в декалине



Начальное состояние $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$: $\gamma = 276$

$\gamma = 682$

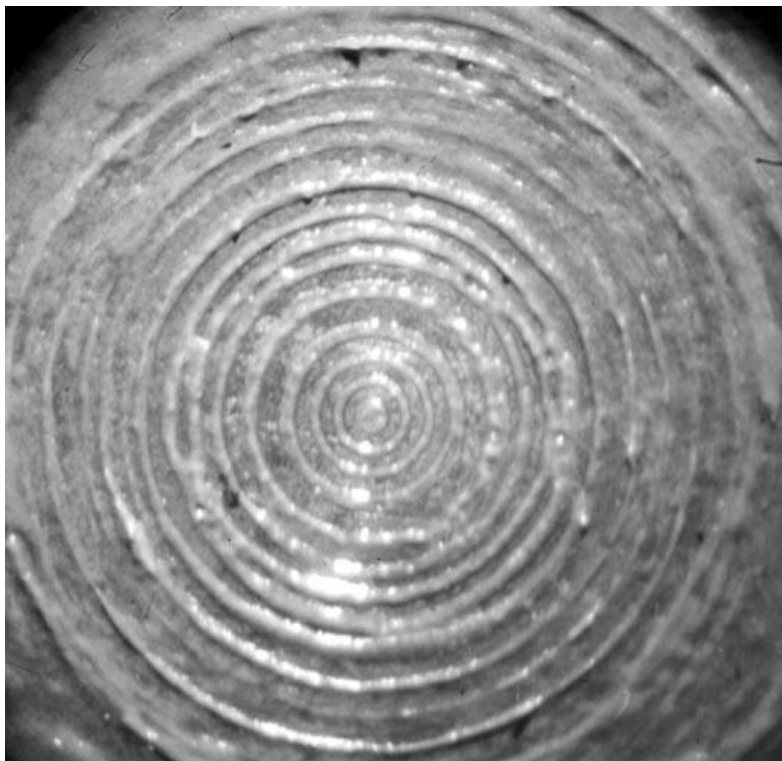


$\dot{\gamma} = 1.3 \text{ s}^{-1}$: $\gamma = 1600$

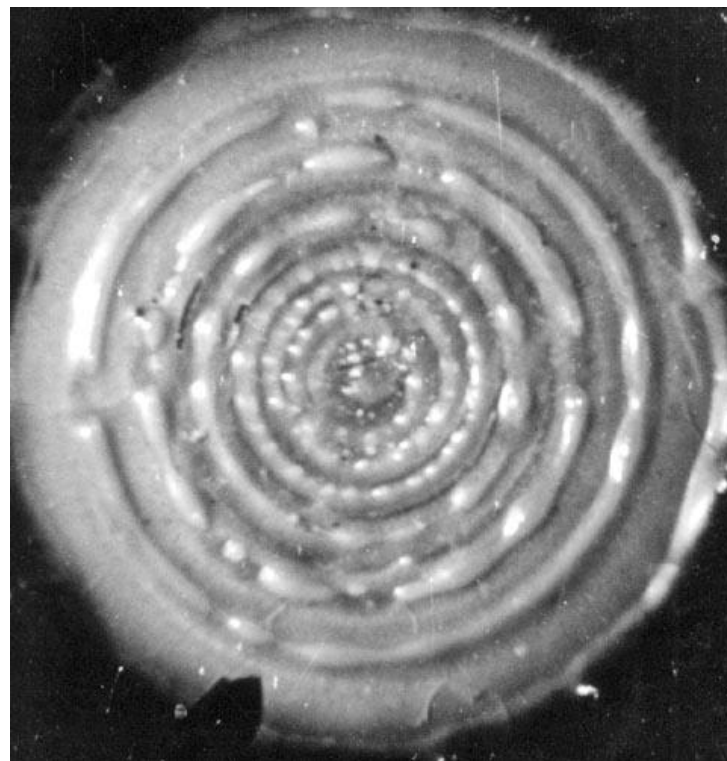
$\gamma = 2230$

$\gamma = 3820$

Кольцевая морфология смесей ЖК-сополиэфира ПЭТФ/ГБК с ПСФ (а) и ПМП (б) после достижения режима спурта



а)



б)

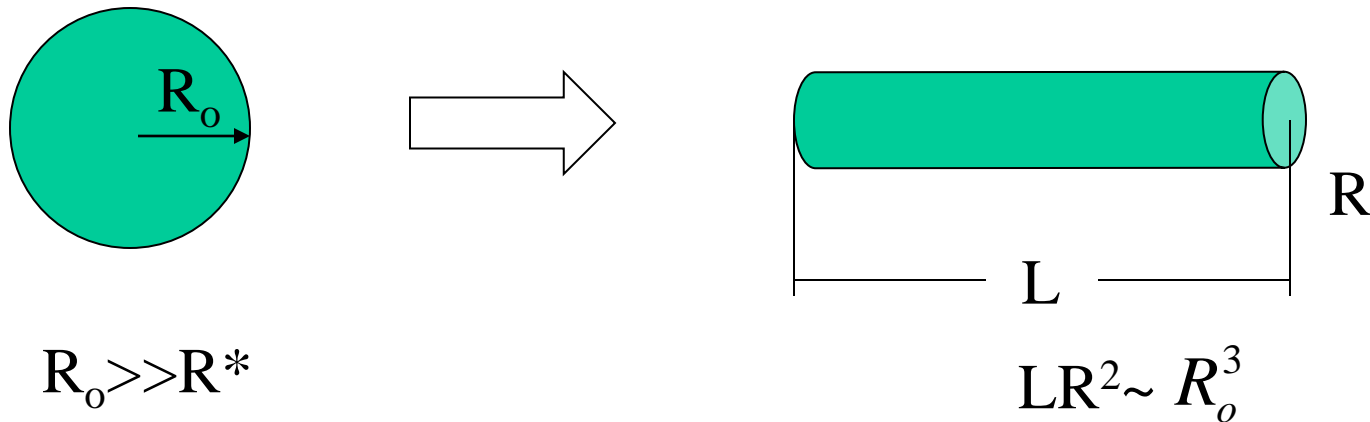
В данном случае объяснение может быть простым:

изначально нерегулярные капли растягиваются вдоль линий тока, формируя дуги и в пределе замкнутые окружности.

A probable explanation of morphological rearrangement (ordering) the initially chaotic blends (А.Субботин)

Let us assume that the system consists of the very viscous matrix with the viscosity η_m and of the droplets of the different size having the viscosity η_d ($\eta_m \gg \eta_d$).

At shear flow droplets will be extended:



where R^* is Taylor radius equal to $R^* \cong \alpha / \eta_m \dot{\gamma}$

Extended drop should relax to $L/2$ (example) with a rate of $dL(t)/dt$; shear rate near the end will be $\sim(1/R)(dL/dt)$ and energy dissipation rate is equal to

$$\dot{D} \cong \eta_m R^3 \left(\frac{1}{R} \frac{dL}{dt} \right)^2 = \eta_m R \left(\frac{dL}{dt} \right)^2$$

The dissipation is stipulated by decrease of surface energy

$$\dot{F} \cong \alpha R (dL(t) / dt)$$

At condition $\dot{F} = -\dot{D}$ we can find the intrinsic relaxation time:

$$\tau_{rel}(L) \cong \frac{\eta_m L}{\alpha} \cong \frac{\eta_m R_0}{\alpha} \left(\frac{R_0}{R} \right)^2$$

We should compare this relaxation time with characteristic elongation time, caused by action of tensile stress. The stretching force is of the order of $f \cong \eta_m \dot{\gamma} R^2$.

Dissipation is dominant in this process, therefore $f (dl/dt) = \dot{D}$ and elongation time will be given by

$$\tau_{el}(L) \cong \frac{1}{\dot{\gamma}} \left(\frac{L}{R_0} \right)^{3/2} \cong \frac{1}{\dot{\gamma}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3$$

$\tau_{el} < \tau_{rel}$ that is why the thread can be elongated up to maximum value $L^* \cong \frac{R_0^3}{R^{*2}} \cong \frac{R_0^3 (\eta_m \dot{\gamma})^2}{\alpha^2}$, and then it should break up to the

$k \cong \frac{R_0^3}{R^{*3}}$ droplets of Taylor radius.

Except the longitudinal droplets motion at shear there exists the radial displacement initiated by the radial pressure gradient and connected with the first and the second normal stresses difference of the matrix:

$$\frac{\partial P(r)}{\partial r} = - \frac{N_1 + 2N_2}{r}$$

Pressure gradient generates a force acting on droplet with intrinsic size a

$$f_r \approx \left(\frac{\partial P}{\partial r} \cdot a \right) \cdot a^2 \approx \frac{N_1 + 2N_2}{r} \cdot a^3$$

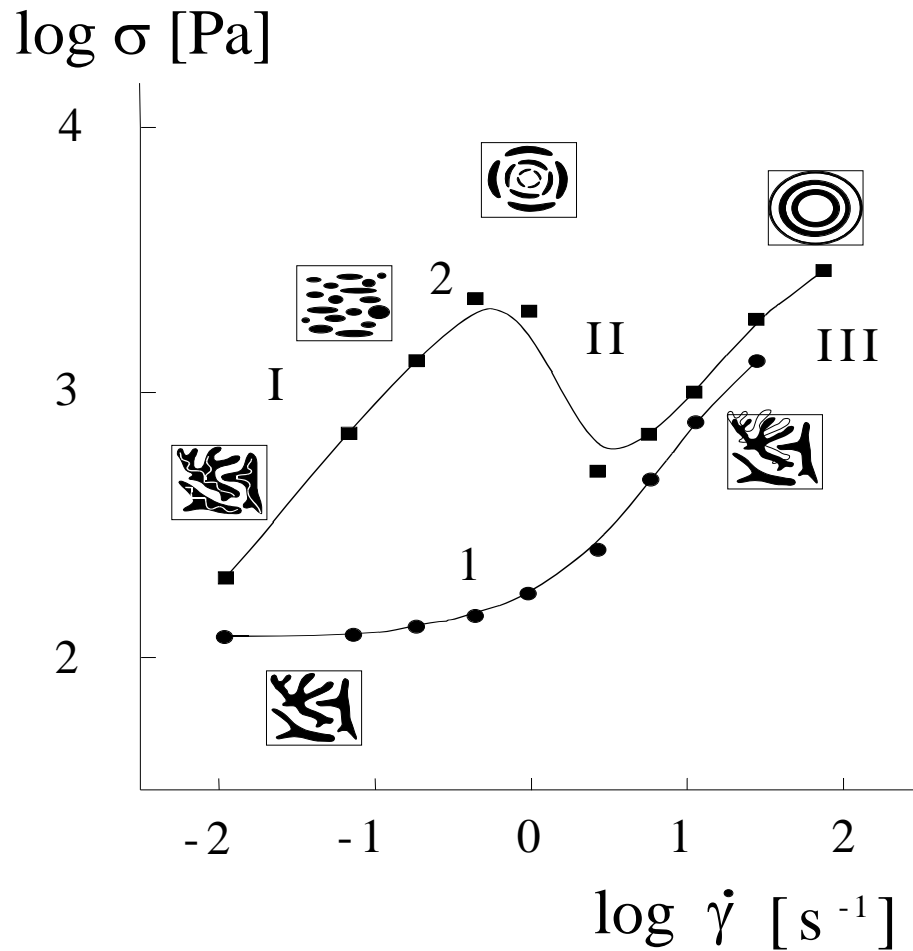
To find the velocity of drops migration in radial direction, the Stocks formula may be used (in the first approximation) $f_r \approx \eta_m a v_r$. i.e.,

$$v_r \approx \frac{f_r}{\eta_m a} \approx \frac{N_1 + 2N_2}{\eta_m r} \cdot a^2$$

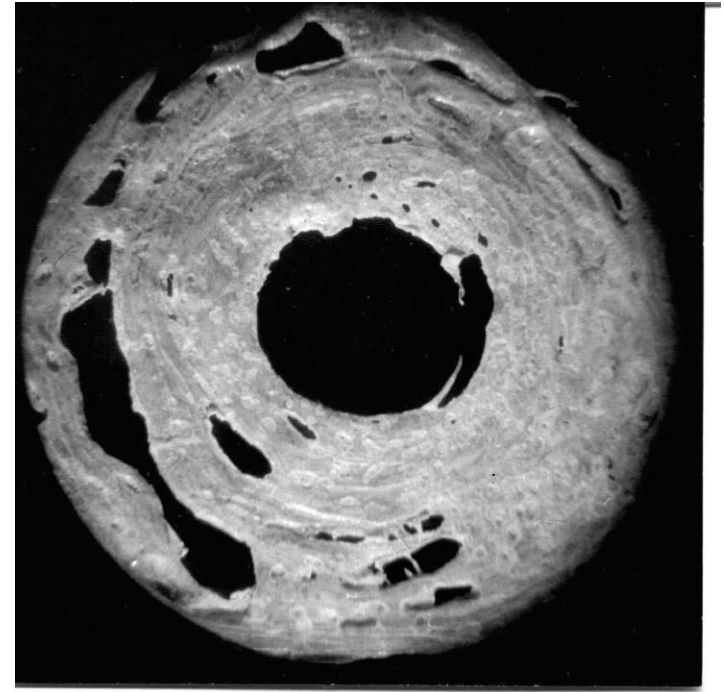
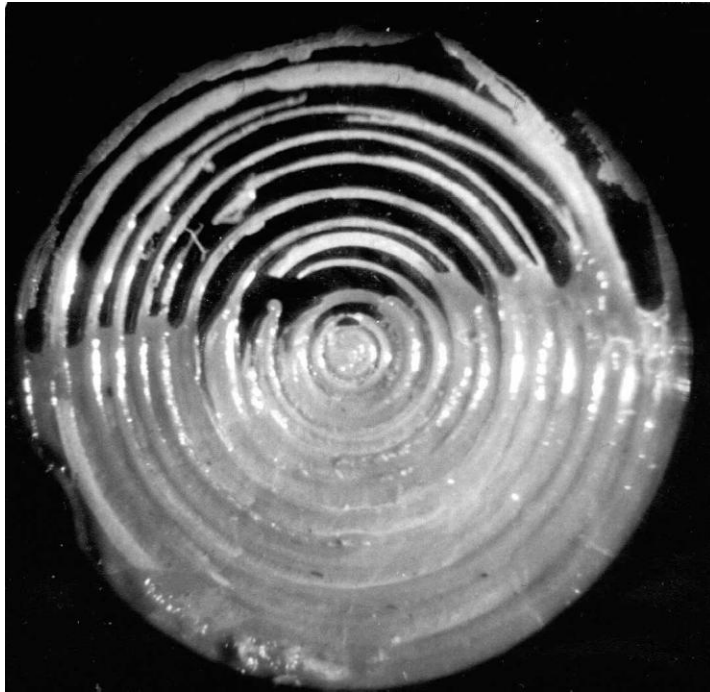
Since $N_1 \gg N_2$ and knowing N_1 , a and η_m , the approximate value of radial displacement velocity for the drop with radius R^* for PSF/PET/HBA system will be $\sim 10^{-3}$ mm/s.

We can imagine that the large drops extend at shear up to closed circles formation, while the small ones migrate slowly along radius feeding the forming arches and circles.

Flow curves and corresponding morphological patterns for PSF/LCP blends with fine (1) and rough (2) morphology



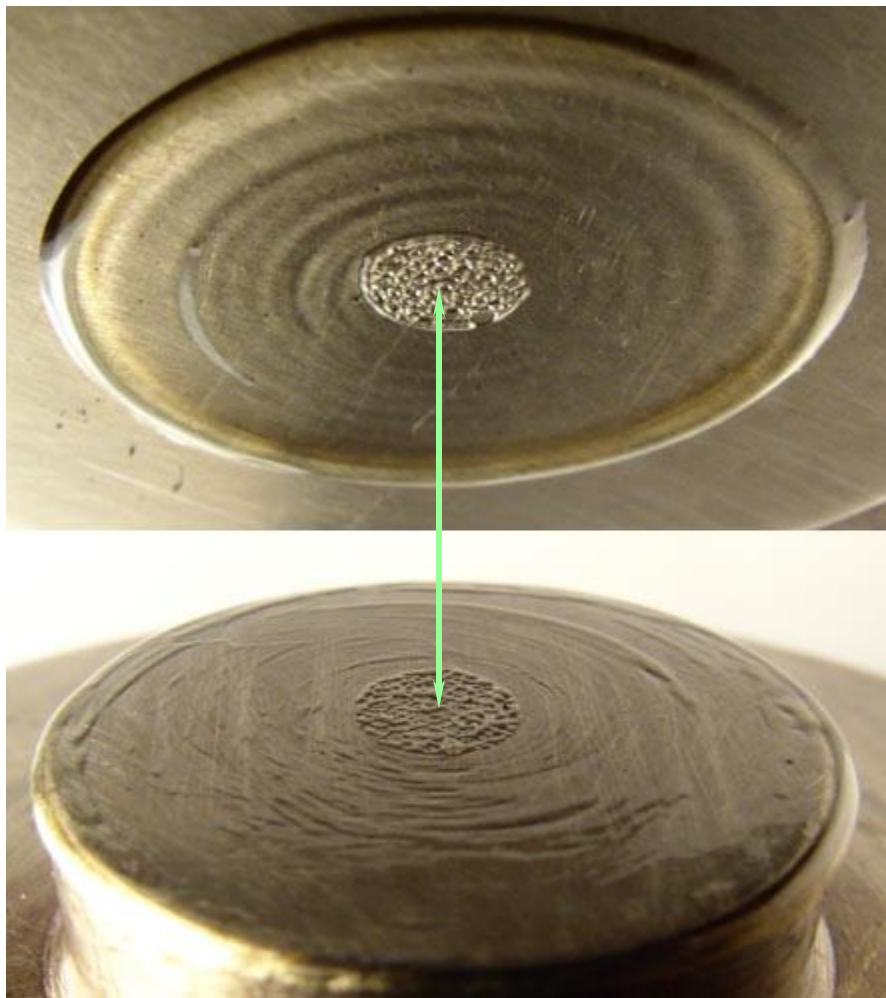
Final morphology of the sample 1 (right) and 2 (left) (PSF from the upper part was removed by selective solvent).



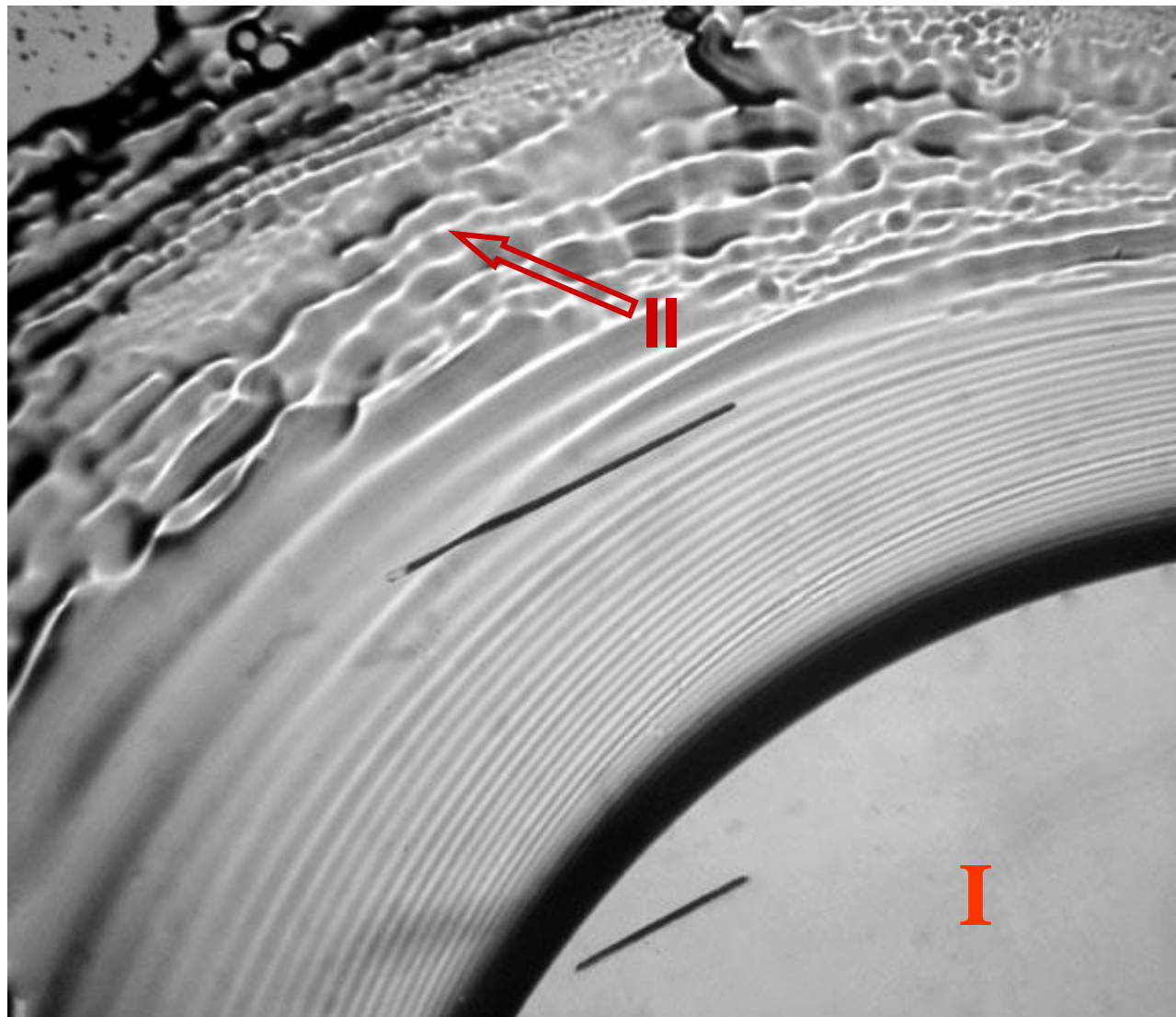
So, the proposed explanation is very close to reality

Индивидуальные вязкоупругие расплавы и растворы полимеров в ротационных течениях.

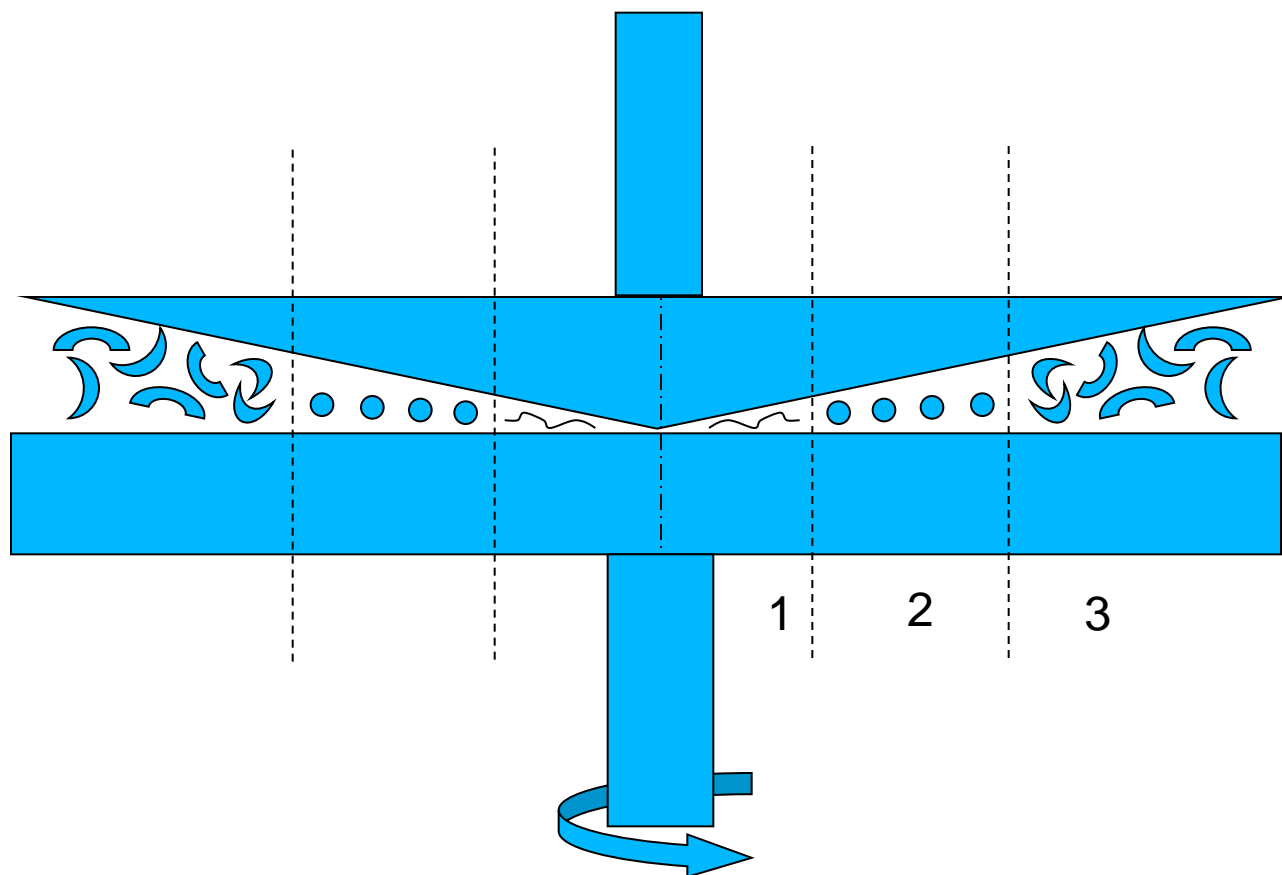
Поверхность разрыва образца после достижения режима «спурта»
для расплава САН (**рабочий узел «конус-плоскость»**)



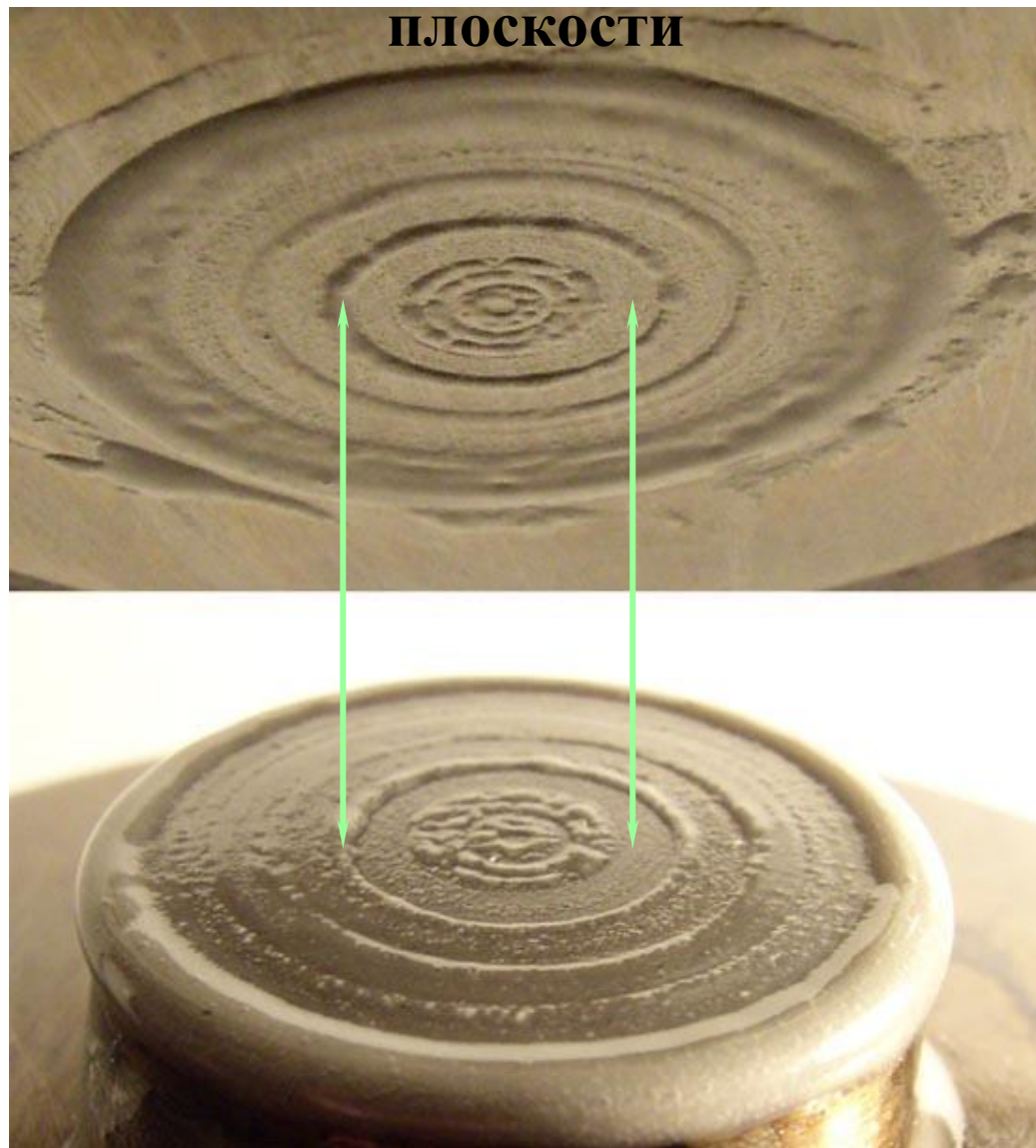
Распределение различных зон вдоль радиуса сферы: от «вязкого течения» (I) до «спурта» (II)



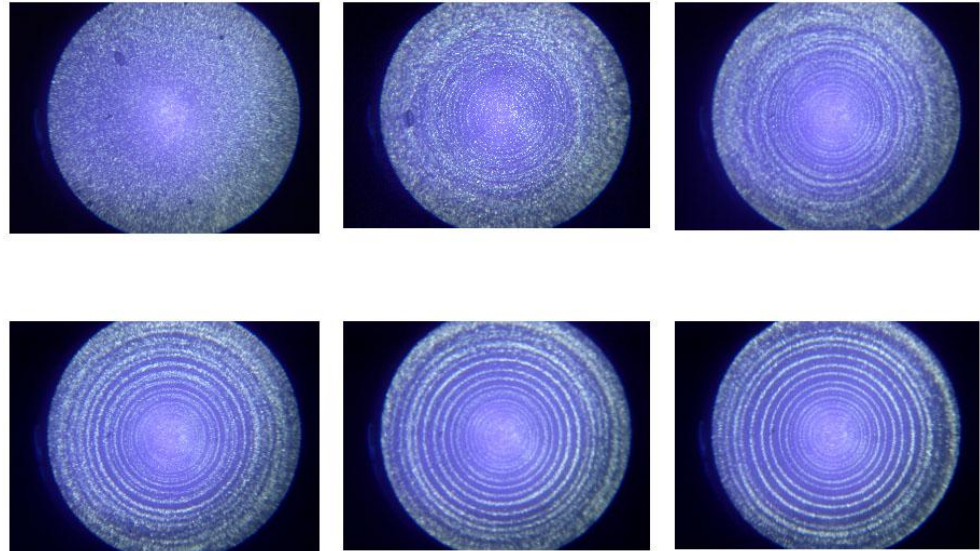
Влияние толщины зазора на структурообразование при течении



Соответствие выпуклостей и впадин на конусе и ПЛОСКОСТИ



Аналогичный характер упорядочения в случае индивидуального расплава (слева) и нанокompозитов (справа) позволяет выдвинуть общую гипотезу формирования регулярных структур, основанную на концепции перехода вязкоупругого полимера в сильном течении от гомогенной системы с зацеплениями к гетерогенной (корпускулярной) упругой системе.



Основные посылки и соображения, которые послужили основой для **новой модели следующие:**

- полимерные жидкости при высоких скоростях деформирования (высоких значениях числа Вейссенберга) ведут себя как упругие среды, и возможностью их течения можно пренебречь;

- поведение полимерных сред при таких условиях не может трактоваться в рамках континуальных подходов, поскольку при высоких скоростях происходит переход от гомогенного течения к гетерогенным деформациям; при этом становится возможным структурообразование (в том числе образование периодических структур) и разделение среды на отдельные элементы, что в итоге приводит к различным проявлениям макроскопической неустойчивости.

Исследование связи реология-морфология для нанокомпозитов заставило «повернуться» в сторону реологии полимеров в критических режимах сдвигового деформирования. **Существующие континуальные модели не могут описать происходящего при интенсивных течениях!**

Общепризнанная модель

«рептации в трубке»

прекрасно описывает поведение макромолекул лишь в линейной области вязкоупругости, т.е. при низких скоростях деформаций (*Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. 1986. Clarendon Press. Oxford*).



При переходе к нелинейной области (высоким значениям числа Вайссенберга) анализ течения в рамках континуальных представлений приводит к неустойчивостям (расходимостям). Уравнения становятся неэволюционными (*Kwon Y., Leonov A.I. J. Non-Newton. Fluid Mech. 1995, v. 58. #1, pp. 25-46*). Поэтому в рамках феноменологической реологии многие явления не нашли своего адекватного описания

Почему нужны новые подходы в реологии полимеров и коллоидных систем, требующие новых физических представлений?

Для понимания поведения макромолекул при больших скоростях деформации, которые принципиально важны для:

- особенностей физики полимеров при интенсивном деформировании;
- предсказания поведения полимеров в высокоскоростных технологических операциях;
- создания новых, в частности нанокompозитных материалов, в специальных условиях деформирования, обеспечивающих требуемую степень диспергирования наполнителя и морфологию.

Вязкоупругие среды при высоких скоростях деформации ведут себя **подобно упругим телам – резинам!**

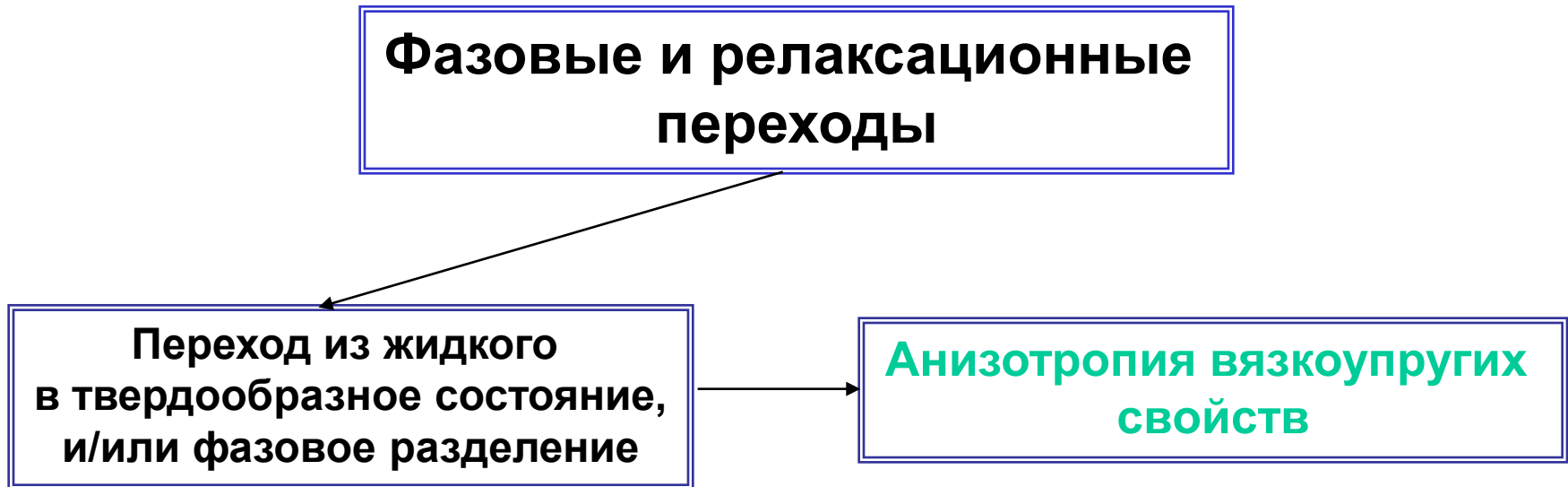
*“The tip of iceberg in nonlinear polymer rheology: entangled liquids are “solids” [Wang et al. **VIEWPOINT**, J.Polymer Sci., Polymer Phys.2008, v.46, p.2660].*

Именно этот фундаментальный факт послужил основой построения новой физической модели, позволившей «уйти» далеко в нелинейную область и понять основные особенности поведения этих систем:

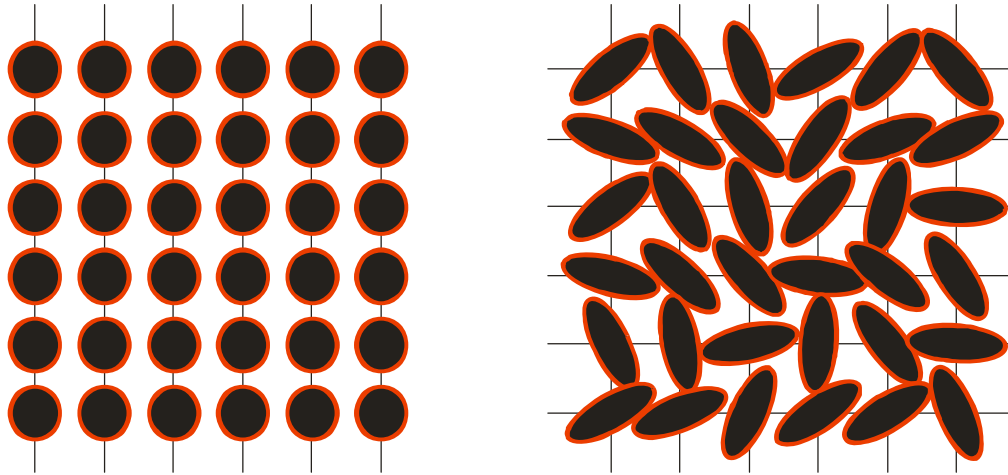
Фазовые и релаксационные переходы

Переход из жидкого в твердообразное состояние, и/или фазовое разделение

Анизотропия вязкоупругих свойств



Новая модель поведения вязкоупругих сред при высоких скоростях деформации

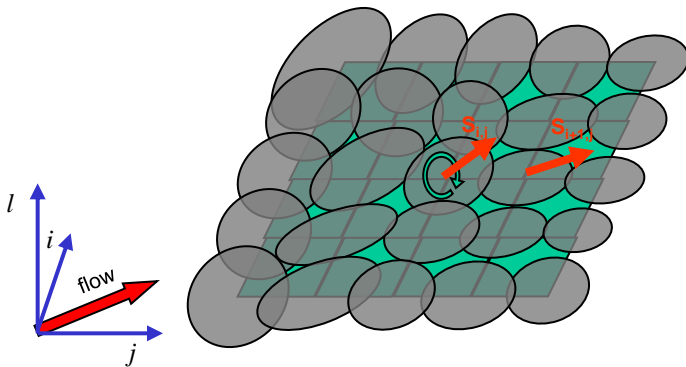


Два основных механизма упругих (высокоэластических) деформаций:

- деформация частиц с переходом от сфер к эллипсоидам и их ориентация в потоке под действием внешней силы;
- контакты (соударения) частиц и возникающие при этом упругие деформации.

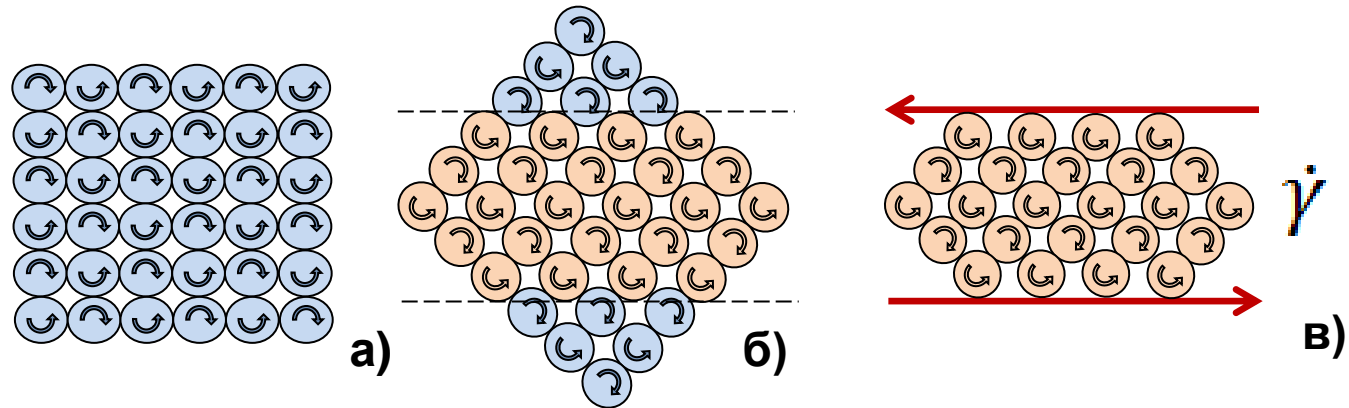
Идея о «**зернистом**» строении полимерных жидкостей в последнее время высказывалась в (*R.C. Puci , A. Rakshit, J. Chem. Phys., v. 126, # 14, 144909 (2007), A. Rakshit, R.C. Puci, Rheol. Acta, v. 47, # 9, 10398 (2008), F. Eurich, P.J. Maass, , J. Chem. Phys., v. 123, # 9, 094901 (2001), U. Winter, T. Geyer, J. Chem. Phys., v.131, # 10, 104102, (2009)*), однако под зерном понималась часть молекулы или же единичный макромолекулярный клубок, в то время как здесь имеется в виду **структурное образование, включающее достаточно большое количество молекулярных элементов, чтобы можно было пренебречь броуновским движением.**

Согласно модели, расплав в упругом приближении представляет собой систему контактирующих друг с другом непроницаемых образований в виде эллипсоидов, способных стерически взаимодействовать друг с другом - деформироваться и вращаться относительно центра массы. Модель предполагает наличие свободного объема, достаточного для осуществления ротационных движений.



Степень отклонения эллипсоидального клубка от сферического равновесного состояния характеризуется эксцентриситетом и его проекциями $S = (S_j, S_l)$.

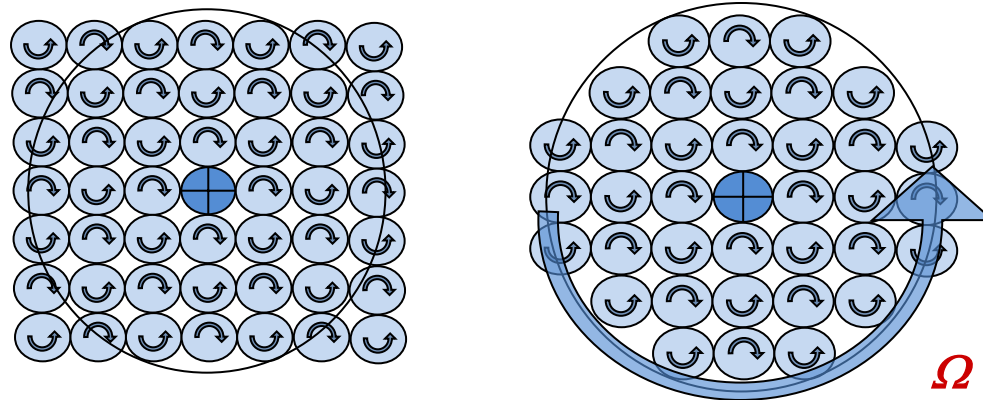
Механическая модель поведения системы сцепленных упругих элементов обладает свойством синхронизации вращательных движений. Представим ее как систему дисков - шестерен, жестко сцепленных друг с другом:



В системе сцепленных дисков можно определить связи, имитирующие деформацию сдвига. Для этого в исходной системе дисков (а) определим направление вдоль диагонали решетки (б). Тогда можно задать две плоскости, вдоль которых действуют касательные силы.

Когда мы приводим систему в движение посредством касательных усилий, все диски приходят во вращение. Соседние диски вращаются в противоположные стороны, при этом суммарный момент количества движения не изменяется, он по-прежнему равен нулю, поскольку число дисков, вращающихся по часовой стрелке, равно числу дисков, вращающихся в противоположном направлении. При этом все диски участвуют в синхронном вращении с угловой скоростью $\omega = \dot{\gamma}$ (в).

Аналогично, в ротационном поле сдвига также имеет место факт синхронизма вращения сцепленных друг с другом дисков с угловой скоростью вращения Ω . На рисунке внешняя окружность, имитирующая ротор системы, касается внутренней стороны части дисков, которые приводят во вращение все другие. Центральный диск при этом неподвижен.



Пусть скорость сдвиговой деформации достигла некоторого критического значения, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_k$ при котором начинается процесс образования “зерен”. Тогда в системе сцепленных зерен возникает синхронное движение ее элементов.

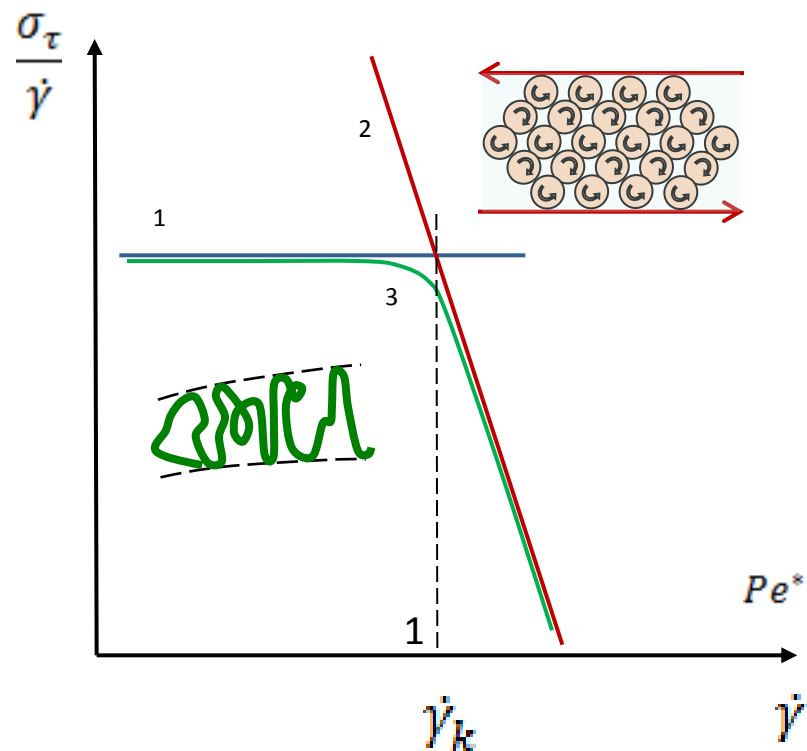
Итак, в терминах развиваемой модели переход в область нелинейного реологического поведения связывается с началом самосогласованного (кооперативного) движения дискретных элементов.

Такое поведение характерно для типичных дисперсных систем: сыпучих сред, эмульсий и микроэмульсий, мицеллярных растворов.

Примем, что при высоких скоростях деформации оно имеет место и для полимерных систем, которые традиционно рассматриваются как непрерывные среды. Следовательно, для этих условий нужно переходить от **модели рептации** макромолекул, отвечающей линейной области вязкоупругости, к **самосогласованному вращению «зерен»** в нелинейной области.

Такой переход показан на рисунке. Модели рептации на кривой течения соответствует линия 1 (ньютоновское поведение), “зерновой” модели - линия 2 (неньютоновское поведение). Почему в рамках “зерновой модели” силы сопротивления уменьшаются с ростом скорости деформации?

Ответ следует из механической модели синхронно вращающихся элементов дискретной среды, где реализуется “эффект подшипника”. Сопротивление среды сдвигу резко начнет падать, как только в среде появятся дискретные элементы, способные к самосогласованному вращению.

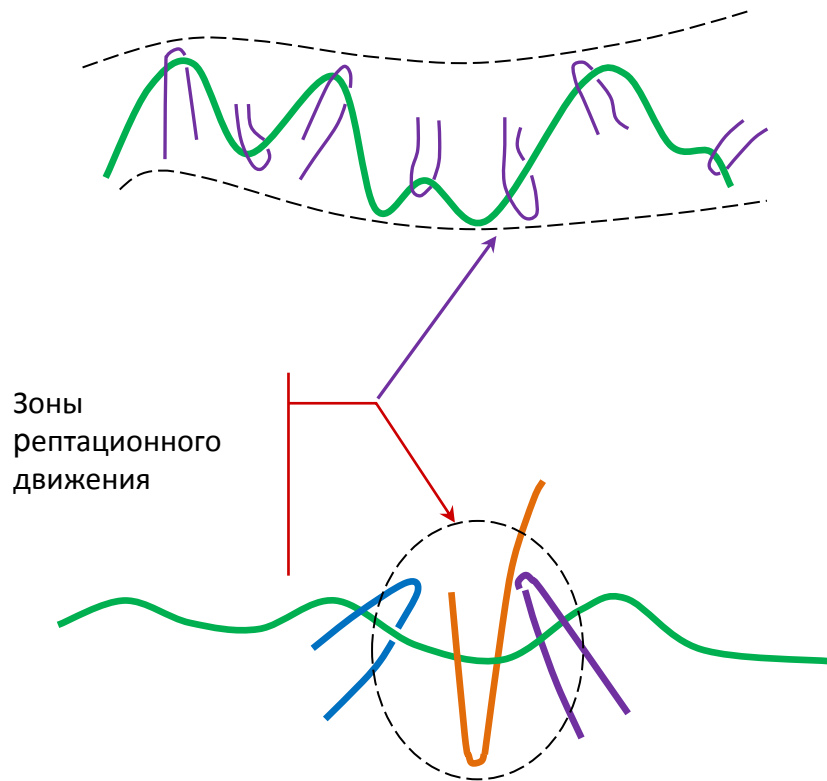


“Зерновая модель”, в частности, позволяет связать эффект снижения вязкости со скоростью сдвига с трансформацией релаксационного спектра. Действительно, такая трансформация есть не что иное, как вырождение релаксационного спектра, при котором исчезают низкочастотные и высокочастотные моды движений.

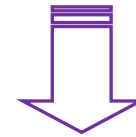
В пределе, когда система “зерен” достигает состояния синхронного вращения всех структурных элементов, спектр представляет собой дельта-функцию на частоте синхронизации, равной скорости сдвига. Такое постепенное вырождение релаксационного спектра неизбежно ведет к снижению диссипации в системе.

ЧТО ТАКОЕ ЗЕРНО?

При интенсивном сдвиговом деформировании и действии тепловых флуктуаций однородное распределение зацеплений (как в «трубочной модели») маловероятно. Скорее, оно является пространственно-неоднородным:

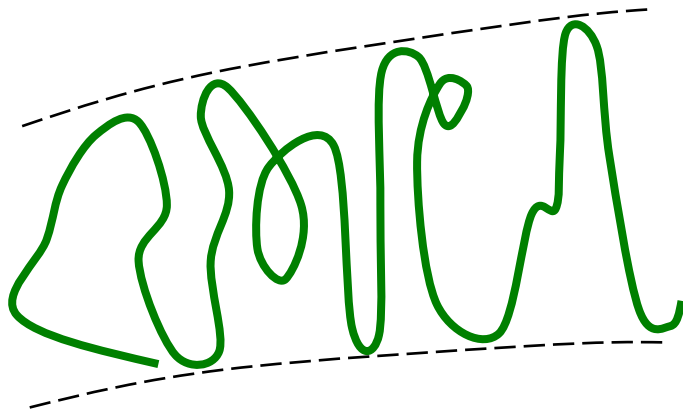


“Трубочная” модель
(пространственно – однородное
распределение зацеплений)

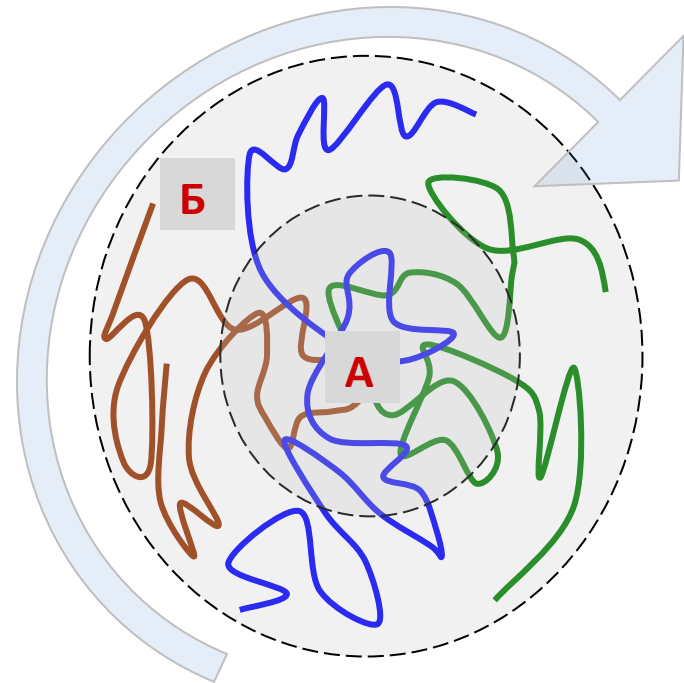


“Зерновая” модель
(пространственно – неоднородное
распределение зацеплений)

Таким образом, в системе формируются ядро **А**, в котором плотность зацеплений существенно выше, чем в начальном недеформированном состоянии расплава, и периферийная оболочка **Б** с сегментальным механизмом движения частей макромолекул.



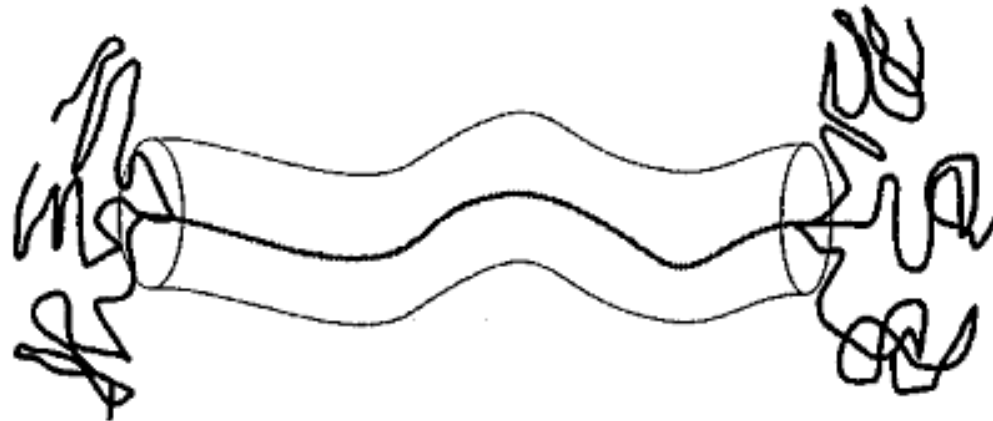
$Pe^* \leq 1$



$Pe^* \gg 1$

АНАЛОГИИ:

- Такая молекулярная конструкция “зерна” подобна структуре дендримеров с развитой периферийной оболочкой;
- Строение “зерна”, по существу, представляет собой разновидность “*rot-rot*” модели, предложенной McLeish и Larson для описания реологического поведения разветвленных полимеров [*G. Bishko, T. C. B. McLeish, O. G. Harlen, R. G. Larson. Theoretical Molecular Rheology of Branched Polymers in Simple and Complex Flows: The Pom-Pom Model. //Phys. Rev. Letters, V. 79, N. 12, pp. 2352-2355*].



МОДЕЛЬ:

Для системы частиц, расположенных в узлах однородной решетки с фиксированным размером ячейки, уравнение движения структурных элементов задается функцией Гамильтона.

Согласно формулировке модели, для определения функции Гамильтона нужно рассмотреть две ее составляющие.

Первая связана с расчетом энергии ориентационного взаимодействия системы упругих эллипсоидов. Центры массы частиц локализованы в узлах решетки, и частицы имеют только вращательные степени свободы. Форма эллипсоидов характеризуется эксцентриситетом ε , а их пространственное положение задается вектором S_n , совпадающим с направлением главной оси ($|S_n| = \varepsilon$).

Будем далее полагать, что упругие деформации описываются единственным значением – модулем упругости E . Деформационное поведение частиц было смоделировано посредством компьютерных вычислений в вычислительной среде *Comsol Multyphysics* методом конечных разностей. Это позволило найти энергию стерического взаимодействия структурных элементов модели. Аналитическое приближение полученной зависимости плотности упругой энергии w_1 от модуля упругости E , эксцентриситета и угла между главными направлениями эллипсоидов имеет вид:

$$w_1 = -\beta E \left(1 + |S_n| |S_{n+1}|\right) \lg \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n| |S_{n+1}|}$$

где $S_n \cdot S_{n+1}$ - скалярное произведение векторов S_n и S_{n+1} .

Вторая составляющая функции Гамильтона отражает поворот частиц под воздействием внешнего поля сдвига. Вид этой функции также был установлен путем численного расчета локальных деформаций упругой частицы, помещенной в эквивалентную ей среду, где действует сдвиг. Полученные результаты для плотности энергии деформации частиц, обусловленной поворотом эллипсоидальных частиц в поле сдвига, аппроксимированы уравнением:

$$w_2 = -\alpha \tau \lg(1 + h \cdot S_n)$$

где τ - напряжение сдвига, h - единичный вектор в направлении сдвига. Параметры α и β – числовые коэффициенты, порядка 1.

Новая модель поведения вязкоупругих сред при высоких скоростях деформации (без учета кинетической энергии вращения)

Контактное взаимодействие частиц:

$$w_1 = -\beta E \left(1 + |S_n| |S_{n+1}|\right) \lg \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n| |S_{n+1}|}$$

Деформация и ориентация в потоке:

$$w_2 = -\alpha \tau \lg(1 + h_e \cdot S_n)$$

Новая модель поведения вязкоупругих сред при высоких скоростях деформации

Полная энергия деформированной системы, выражаемая функцией Гамильтона H , представляет собой сумму двух составляющих упругой энергии:

$$H = -\alpha \tau \sum_{i,j}^N \lg(1 + S_{i,j} \cdot h_e) - \beta E \sum_{i,j}^N (1 + |S_n| |S_{n+1}|) \lg \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n| |S_{n+1}|}$$

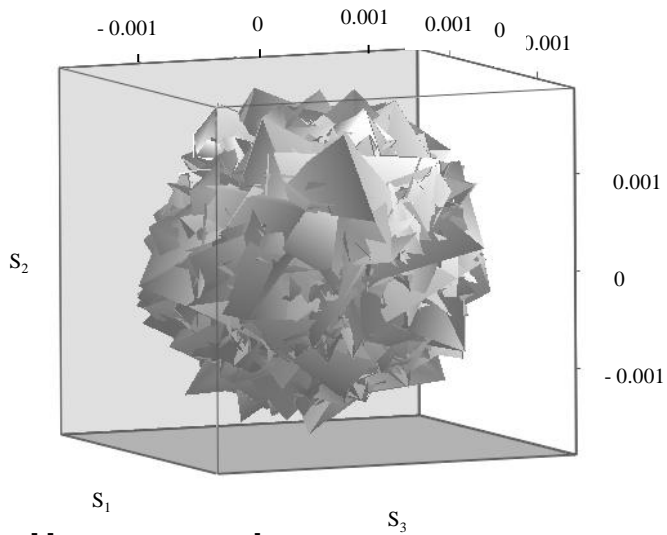
Классические уравнения динамики позволяют сформулировать закон эволюции векторов (т.е. системы в целом) для этой функции Гамильтона:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{i,j} = \frac{\alpha \tau}{1 + h_{i,j} \cdot S_{i,j}} h_{i,j} \times S_{i,j} + \frac{\beta E}{1 + S_{i,j} \cdot S_{i\pm 1, j\pm 1}} S_{i,j} \times S_{i\pm 1, j\pm 1}$$

Модель описывается четырьмя основными параметрами: вектором поля сдвига h , восприимчивостью частиц к повороту в поле сдвига $1/k$, величиной локального поля E , и способностью к повороту в локальном поле $1/m$.

При $E/h > 1$ (аналог числа Вайссенберга)-**структурообразование!**

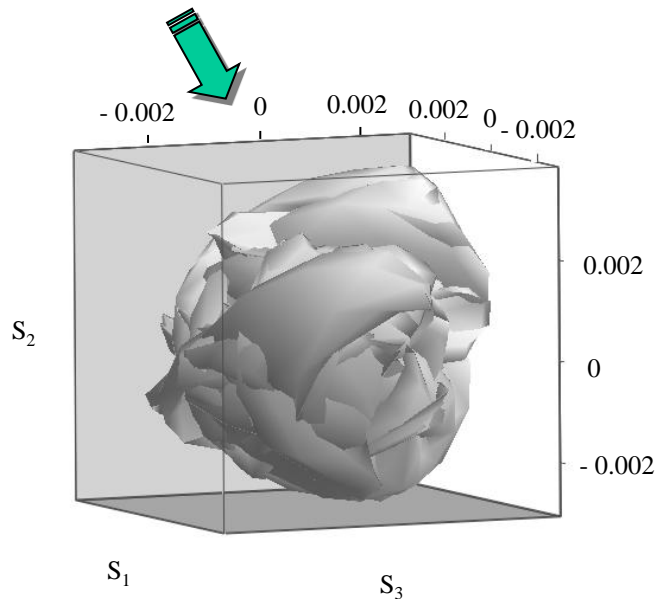
Переход “хаос - порядок” в системе взаимодействующих эластичных частиц



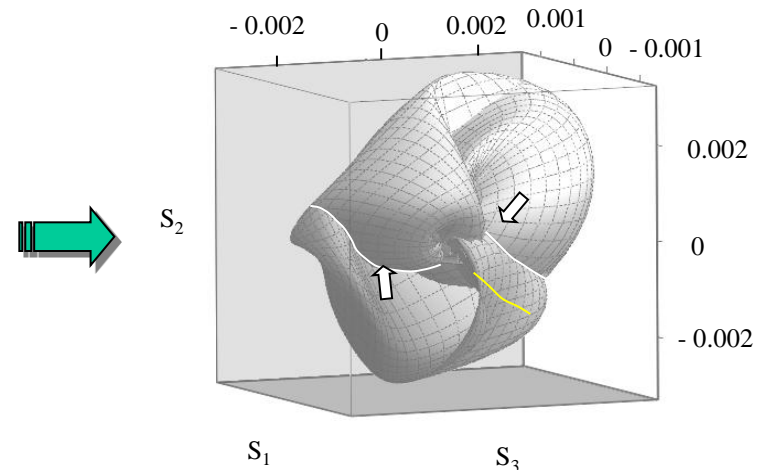
Начальное фазовое пространство состояний

$$S_{i,j,l}^n = \frac{N}{\sum_{i,j}^N |S_{i,j}^{n-1}|} \beta E \sum_{i,j}^{i\pm 1, j\pm 1} \hat{Q}_m \left(\vec{S}_{i,j,l}^{n-1}, \vec{S}_{i\pm 1, j\pm 1}^{n-1} \right)$$

$h = 0, E = 0.25, m = 4$



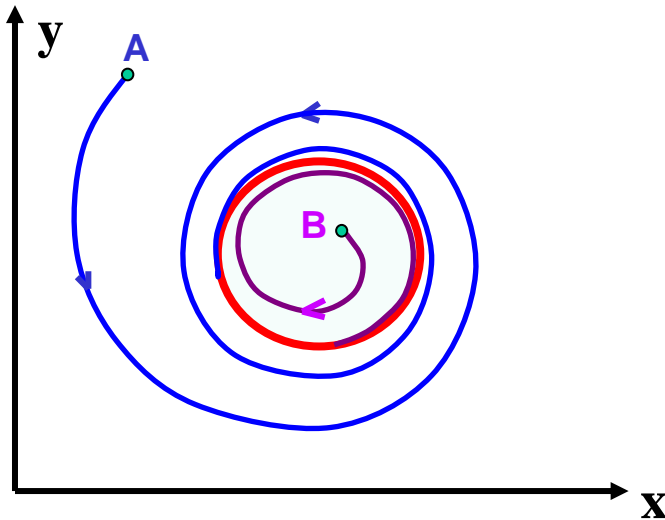
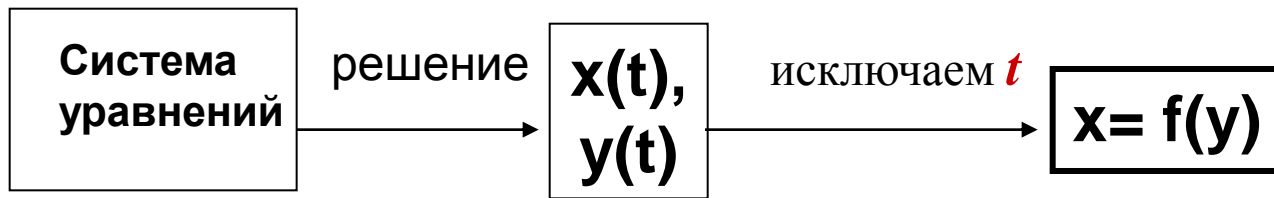
Фазовое пространство состояний после 20-ой итерации



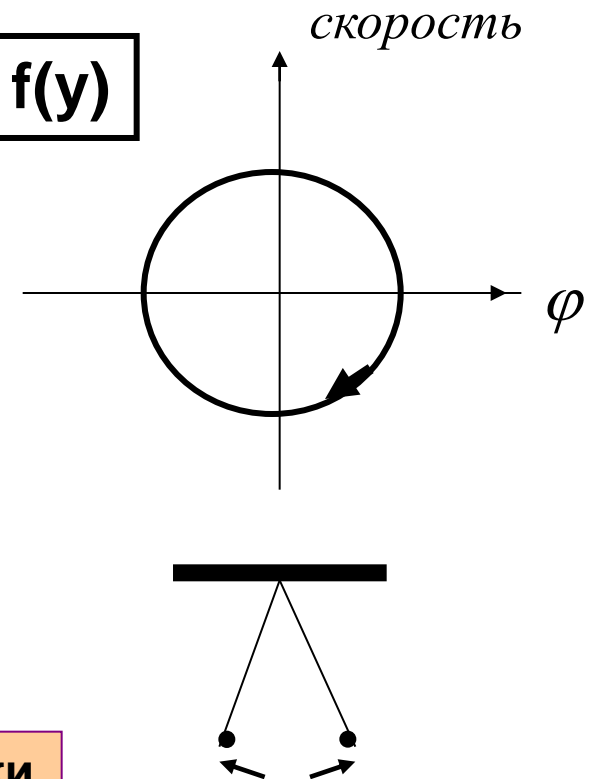
Фазовое пространство состояний после 250-ой итерации

Что такое «аттрактор»?

Аттрактор – это **точка или множество точек**, к которому стремится динамическая система с течением времени вне зависимости от начальных условий, т.е. это некоторое «предельное» поведение системы.

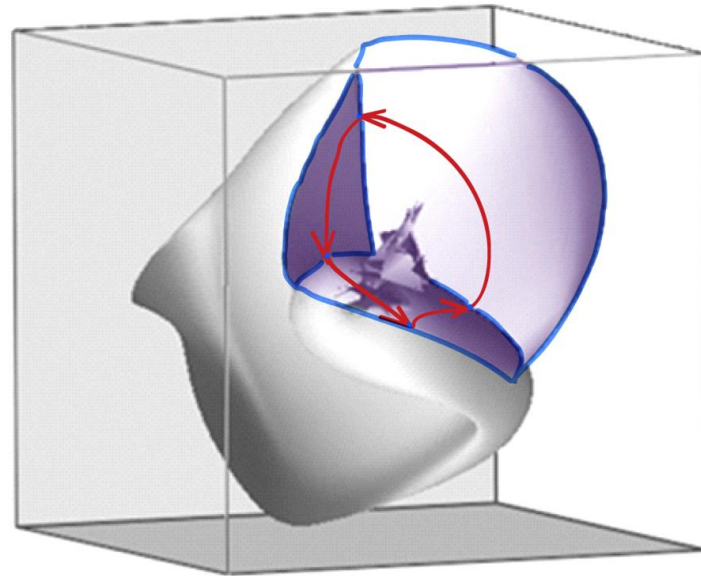


Маятник



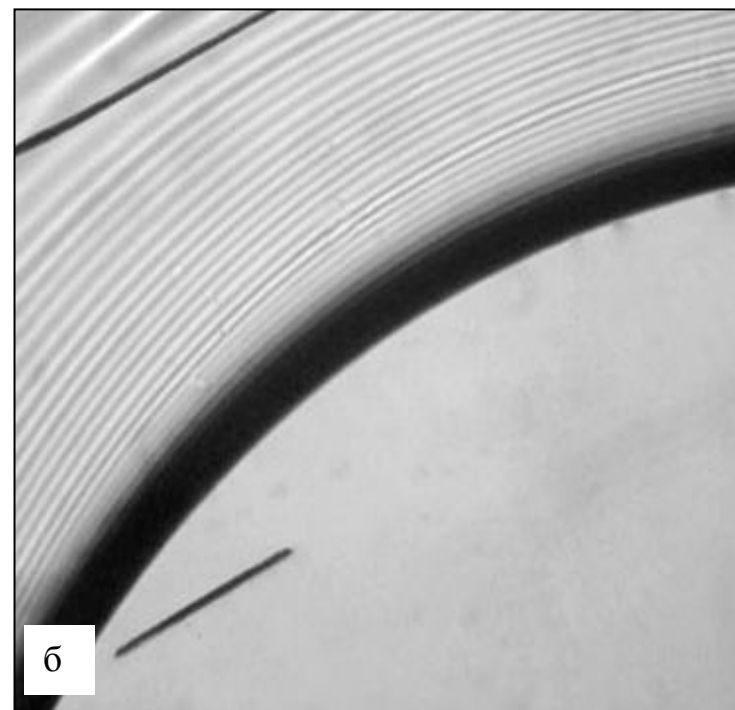
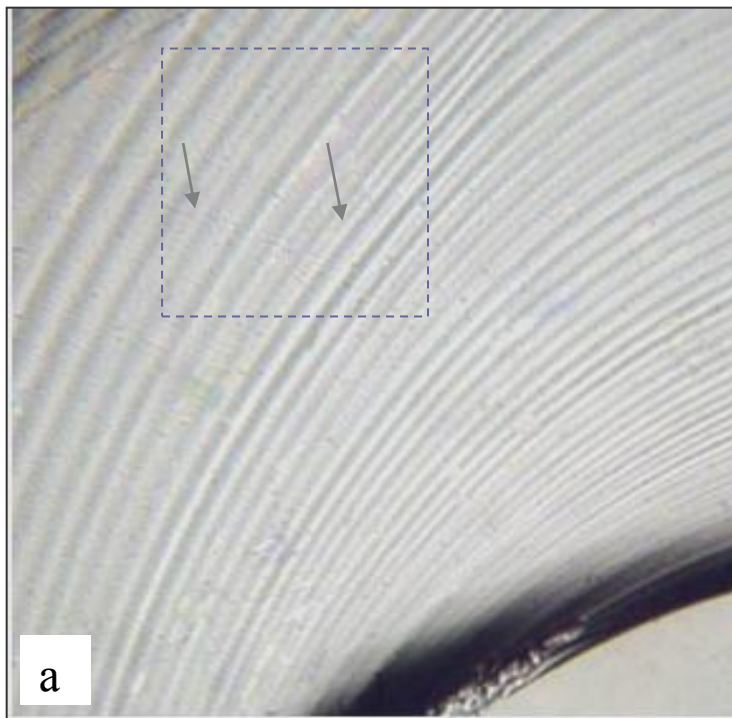
Предельный цикл не зависит от начальной точки

Локализация мод движения



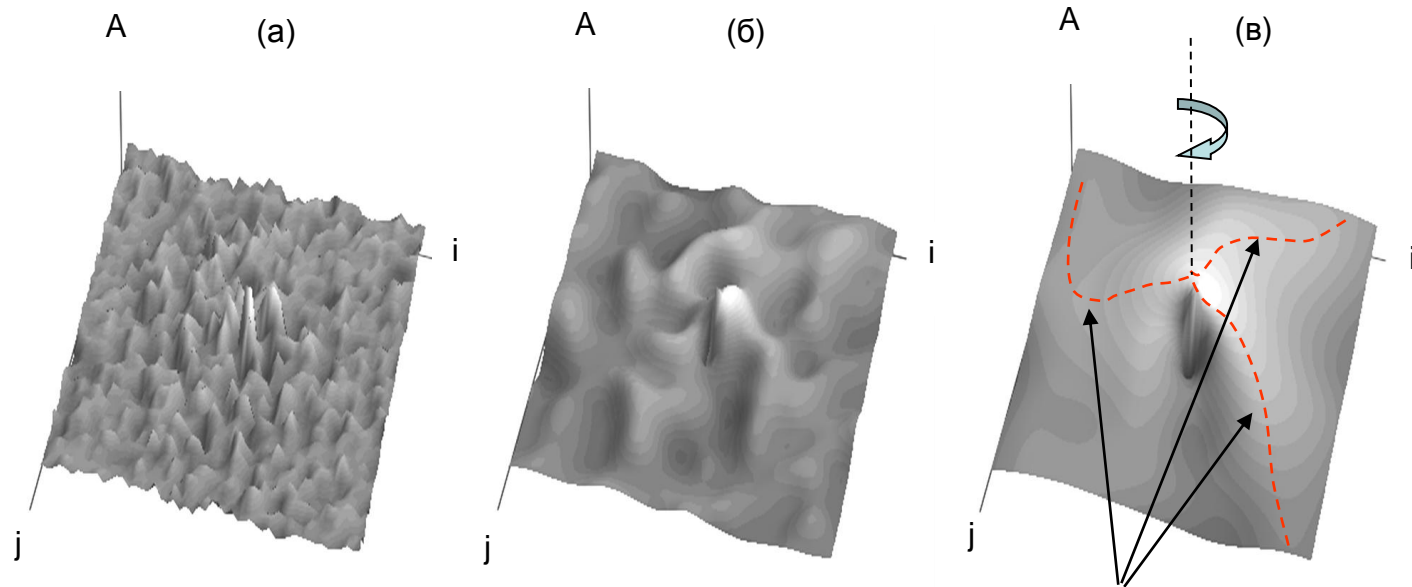
Аттрактор из-за самопересечений имеет внутреннюю ячеистую структуру. Внутренняя сторона каждой такой ячейки представляет односвязную поверхность, т.е. фазовый поток в результате **бифуркаций** может быть разделен и локализован внутри ячеек аттрактора.

Детализация регулярной морфологии потока



Стадии формирования спиральной текстуры поверхности (а,б), образующиеся при разрушении расплава ПИБ на периферии потока в ячейке сфера-плоскость; в рамке показана зона раздвоения спиралей **(бифуркации)**, расстояние между рисками - 1 мм.

Пространственное распределение плотности упругой энергии деформации, обусловленной работой внешних сил при сдвиге $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot h$



“рукава” спиральной структуры

После 150-ой итерации (в) вблизи центра вращения генерируются разбегающиеся к периферии спиральные волны напряжений сжатия и растяжения. При заданных параметрах модели образуется триплет спиралей чередующихся областей растяжения – сжатия. Центр спиральной структуры имеет особенность в виде двух экстремумов, соответствующих максимумам работы сжатия и растяжения в зоне максимальных сдвиговых напряжений.

Визуализация упругой неустойчивости в “досрывном” режиме течения

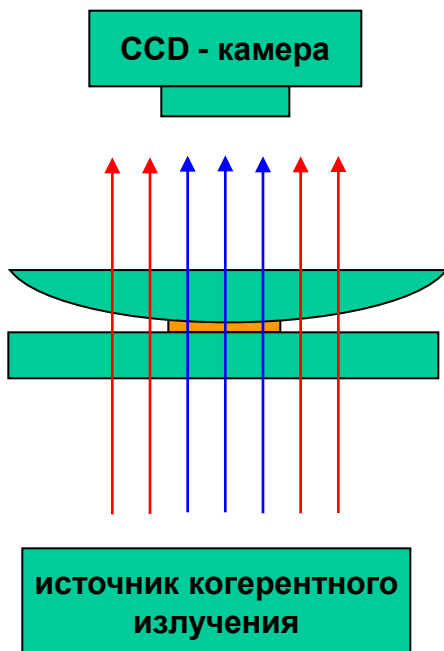
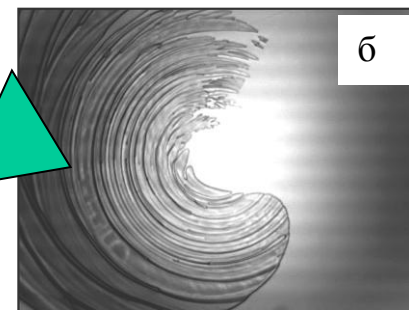
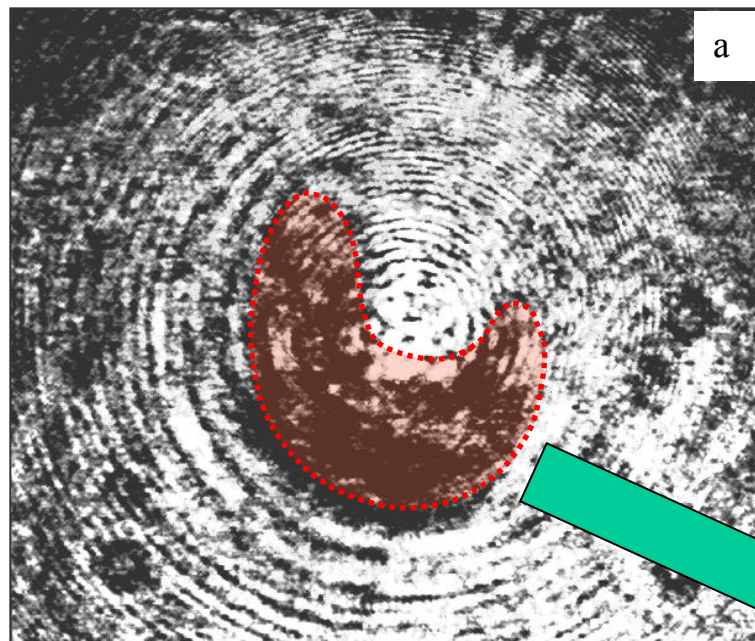


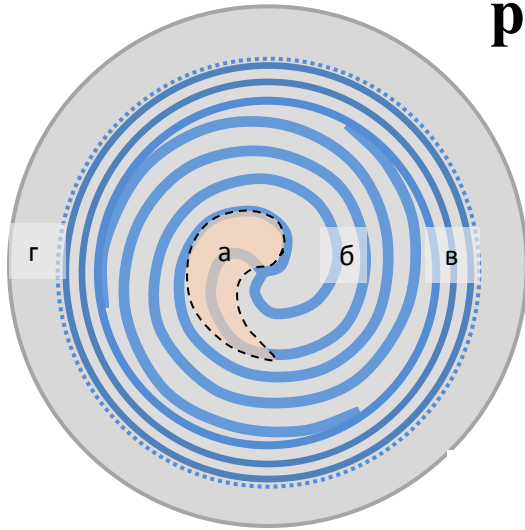
Схема интерферометра
для визуализации
структуры течения



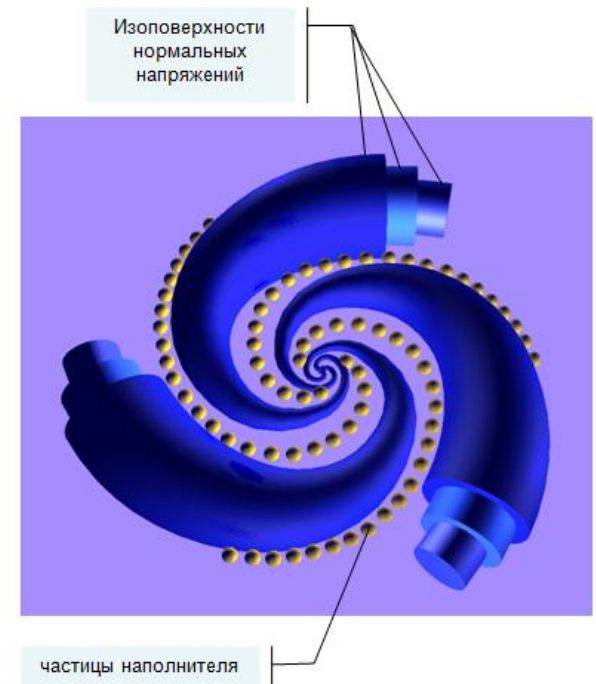
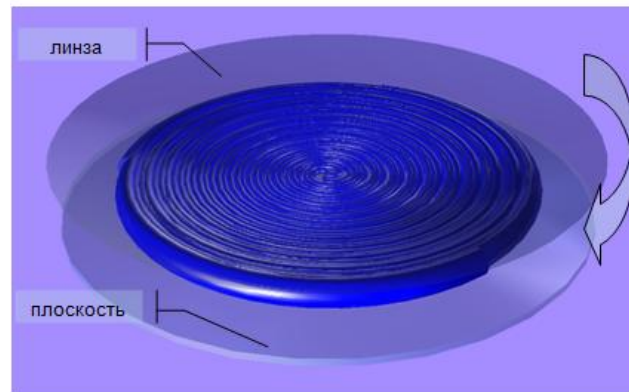
Интерференционное изображение структуры течения полибутена в ячейке сфера-плоскость до “срыва” (а). Светлые участки изображения соответствуют сжимающим нормальным напряжениям, темные – растягивающим. **Вблизи полюса линзы расположена серповидная область растягивающих напряжений, предшествующая кавитации и “срыву” течения в этой области.**

Изображение зоны “срыва” в проходящем свете (б).

Гипотетическая схема формирования рельефа “поверхности срыва”



Зоны структурирования системы упругих частиц-ротаторов в ячейке “сфера – плоскость”: возможного “срыва” (а), спиральной (б) и кольцевой (в) текстур; в зоне (г) текстур нет.



Еще одно следствие «корпускулярной» структуры расплава:

СНИЖЕНИЕ ВЯЗКОСТИ с ростом концентрации нанонаполнителя.

Если для гомогенных смесей полимеров хорошо работает правило логарифмической аддитивности вязкости (среднегеометрическое приближение):

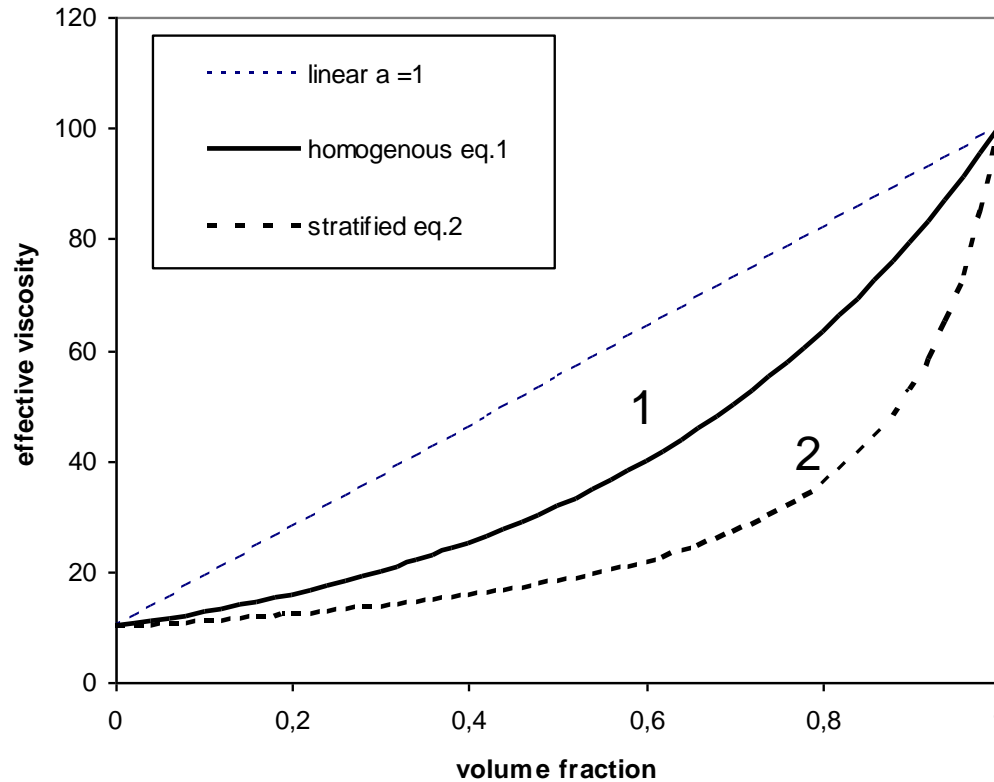
$$\log(\eta) = \sum_i \phi_i \log(\eta_i) \quad (1)$$

то для стратифицированных течений выполняется правило среднегармонического приближения:

$$\frac{1}{\eta} = \sum_i \frac{\phi_i}{\eta_i} \quad (2)$$

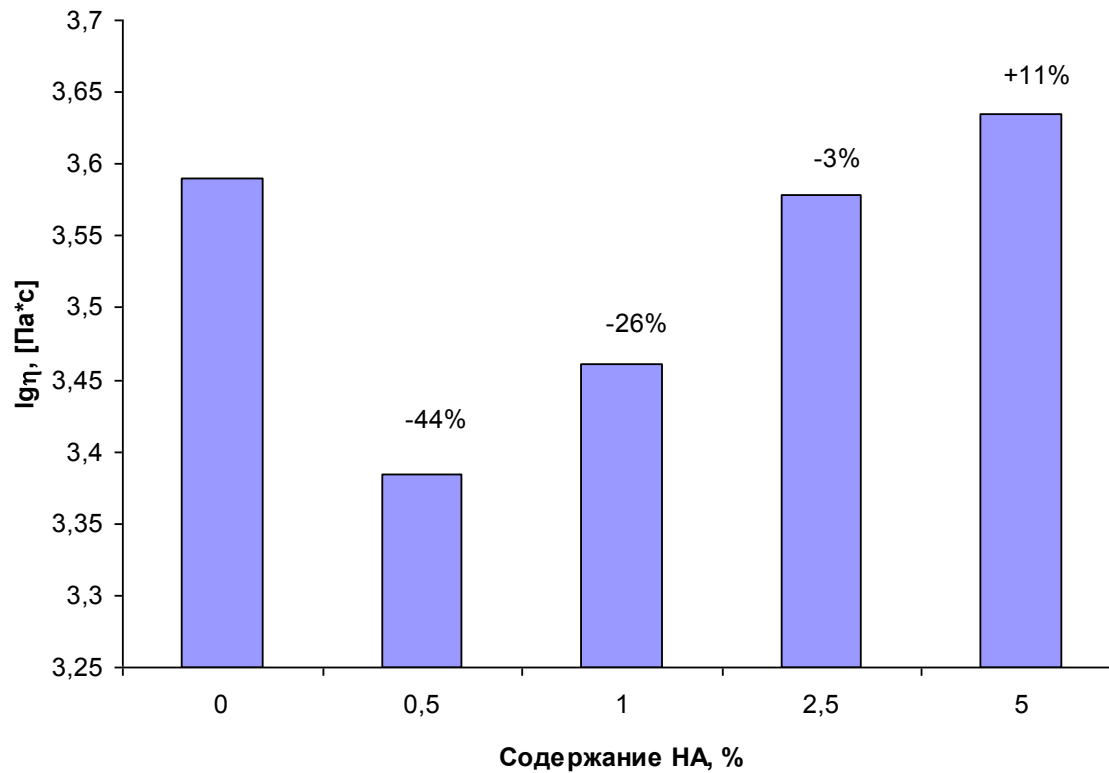
и расчетная вязкость смеси существенно ниже, чем аддитивная.

Концентрационные зависимости вязкости гетерофазных систем, соответствующие различным случаям, при вязкости компонентов, различающихся в 10 раз, свидетельствуют о том, что



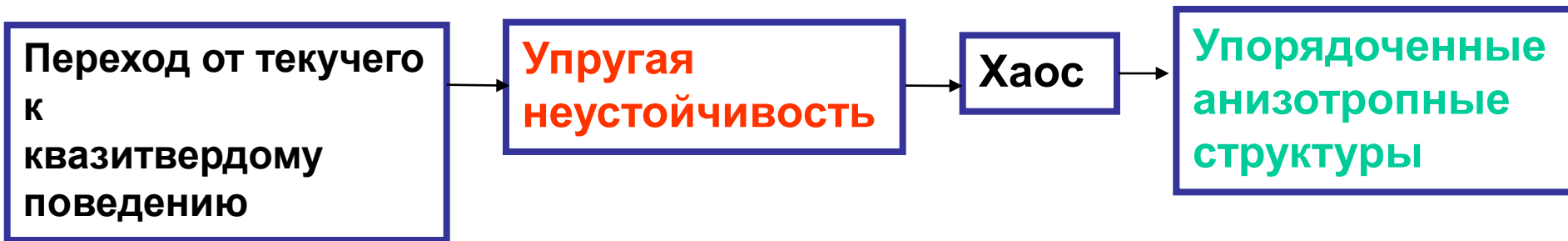
если при определенной скорости сдвига происходит переход от (1) к (2), то вязкость системы будет снижаться

Пример для системы САН-наноалмаз:



Снижение вязкости на 44% при содержании НА 0,5% впечатляет!

Теория предсказывает и позволяет описать последовательность событий, происходящих в вязкоупругих полимерных и коллоидных системах при высоких скоростях деформации:



и эта последовательность подтверждается экспериментом.

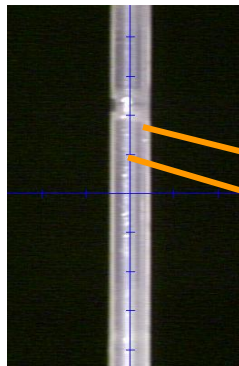
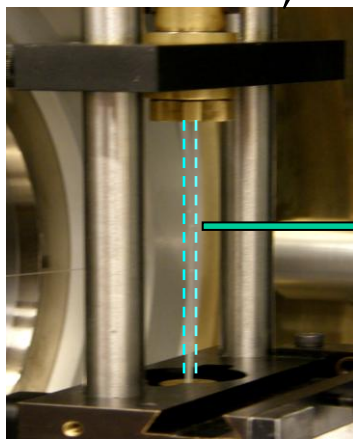
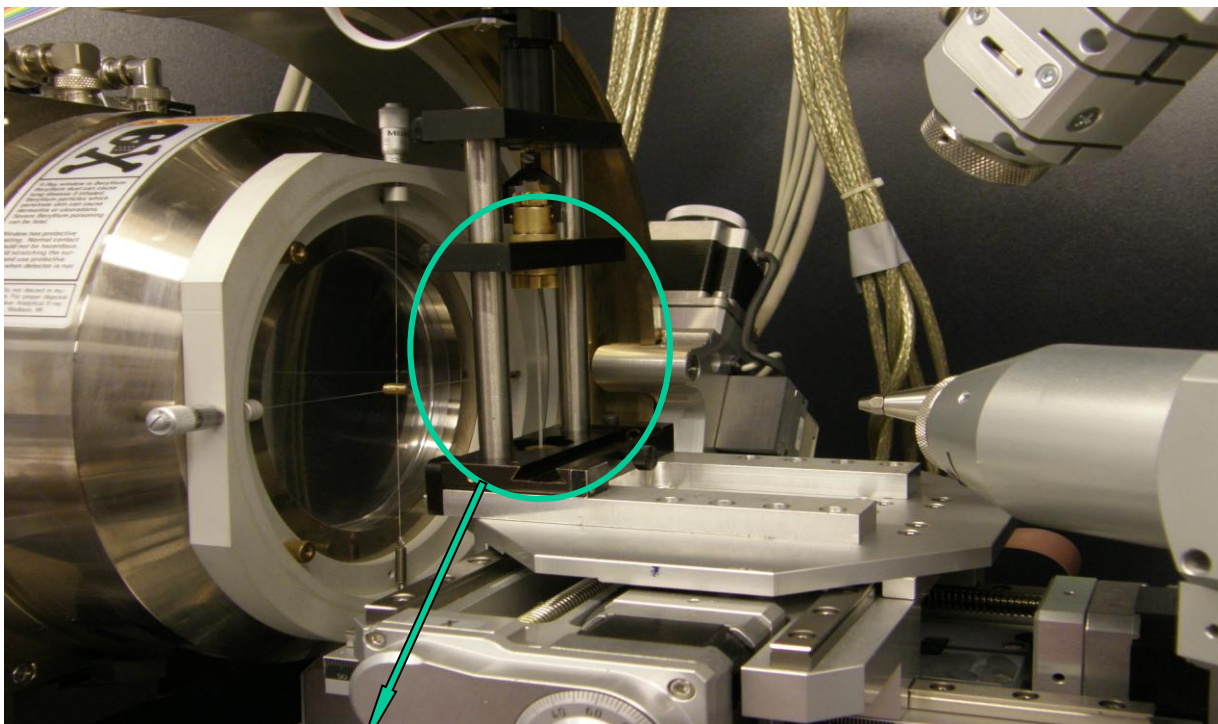
«Неустойчивость – движущая сила эволюции»

И. Пригожин

Рассмотренные выше теория и эксперимент позволяют судить о достаточно грубых морфологических превращениях в ходе такой эволюции, правда, с наличием типичной «нанокомпоненты» в переходных режимах.

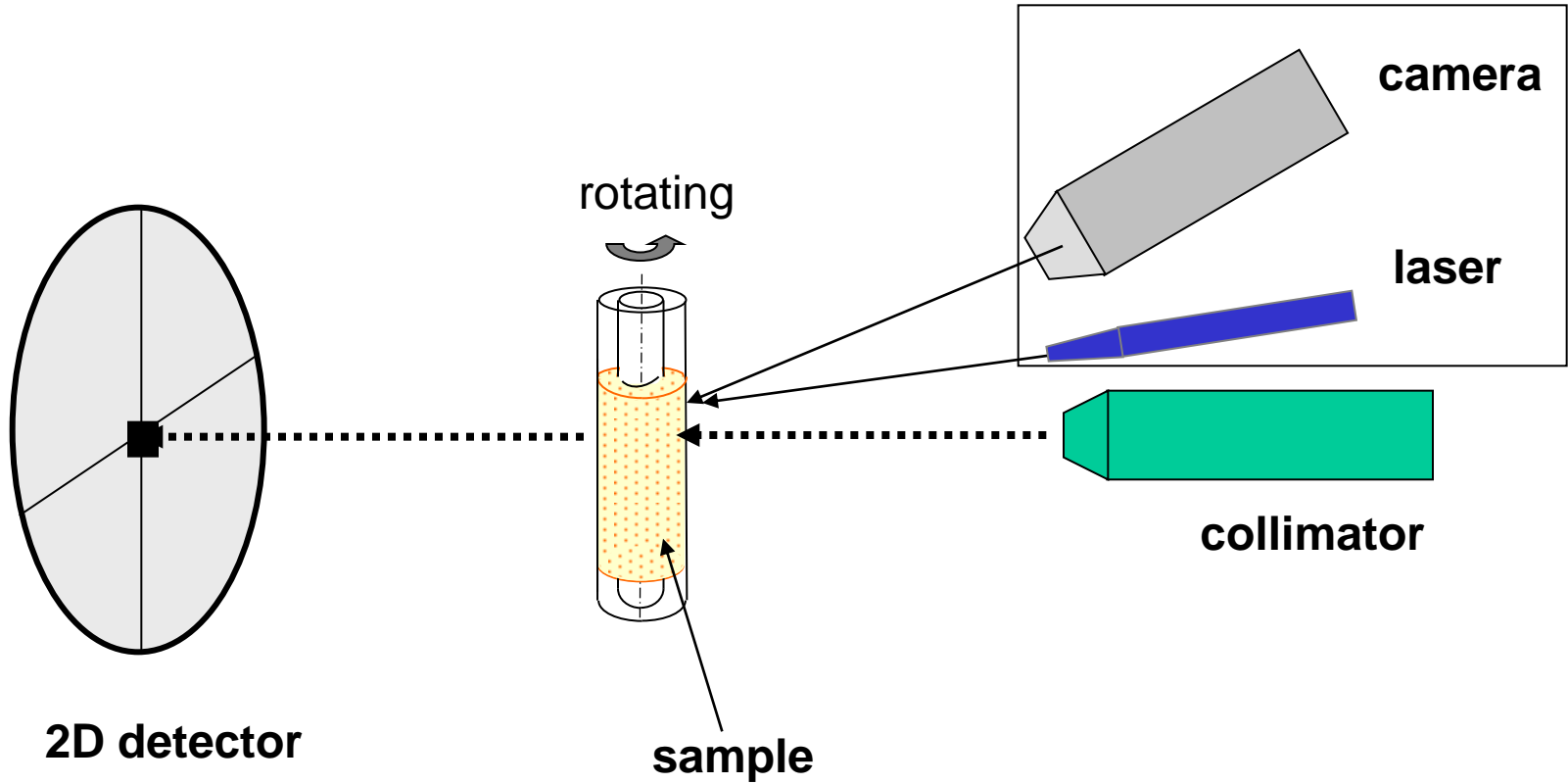
А что происходит на более тонком структурном уровне?
Здесь нужны «**реорентген**» и структурно-активные компоненты, в качестве которых был выбран водный ЖК-раствор гидроксипропилцеллюлозы, наполненный частицам кристаллического Na-монтмориллонита.

Wide angle X-ray scattering (WAXS) of the sample located in the gap between two coaxial cylinders:



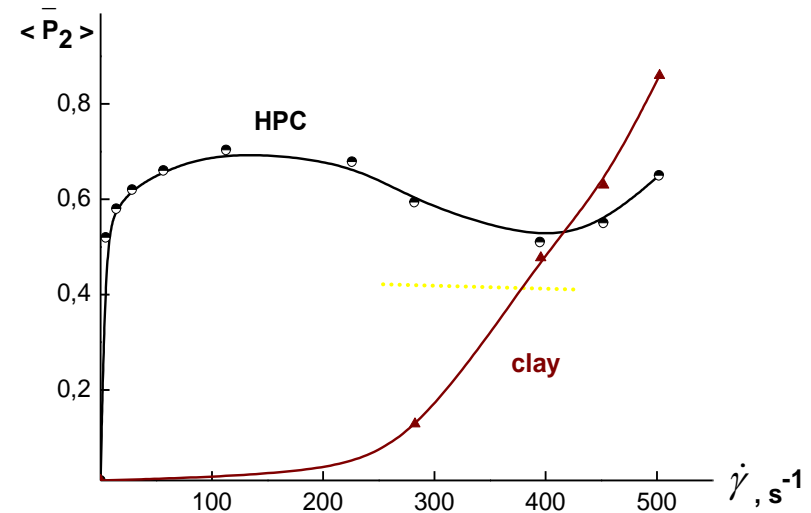
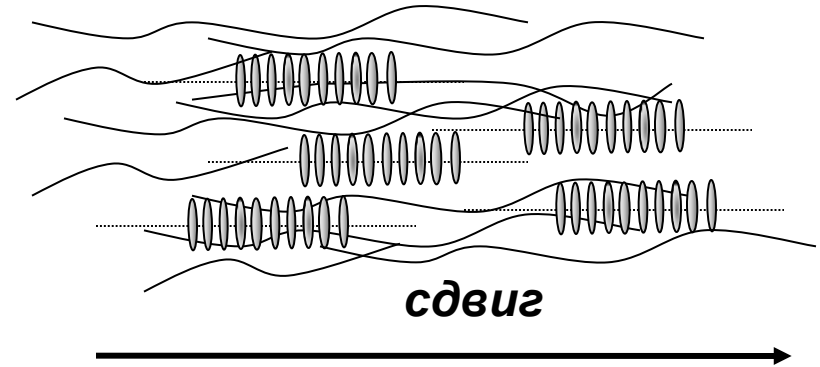
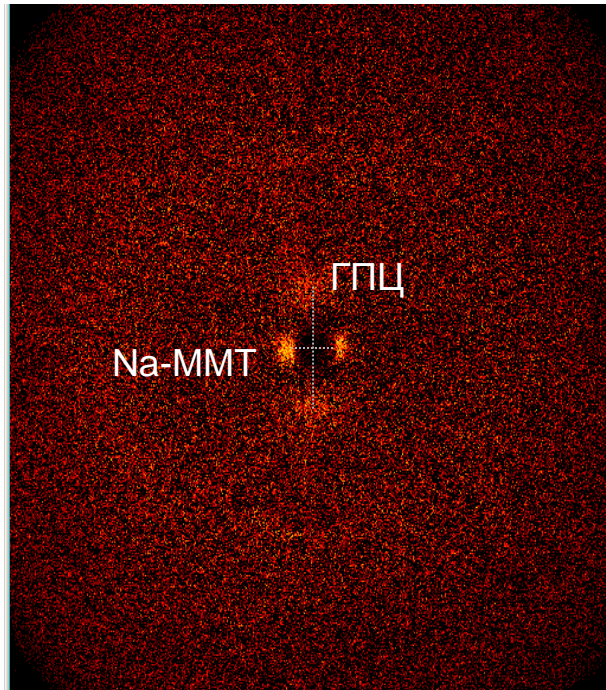
outer capillary: $d = 1\text{mm}$
inner capillary: $d = 0.5\text{mm}$

Scheme of device



Beam diameter is 100μ .

При скорости сдвига $>350 \text{ c}^{-1}$ достигается «идеальная ориентация» и матрицы, и наполнителя:

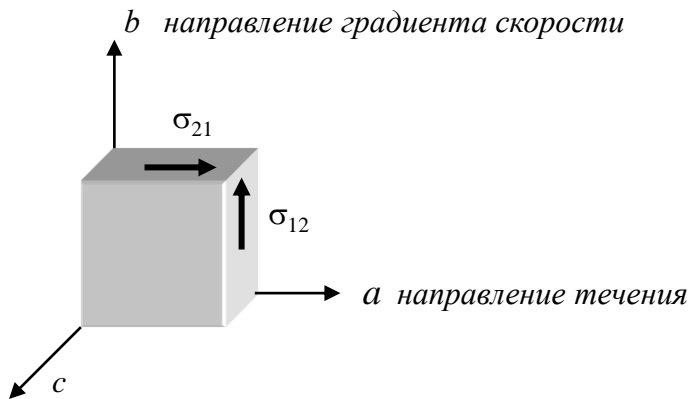


Как описать реологию такой анизотропной системы, для которой отклики на деформационное воздействие в продольном и поперечном направлениях будут существенно разными?

Теория:

$$\tau_{ijke} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij} = \eta_{ijkl} \dot{\epsilon}_{kl}$$

(η_{ijkl} - тензор вязкости, τ_{ijke} - тензор времен релаксации)



Дополнительные сложности:
несимметричность, т.е. две
сдвиговые вязкости в каждом
направлении,

$$\eta_1 = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad , \quad \eta_2 = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}}$$

поскольку $\sigma_{12} \neq \sigma_{21}$!

Эксперимент:

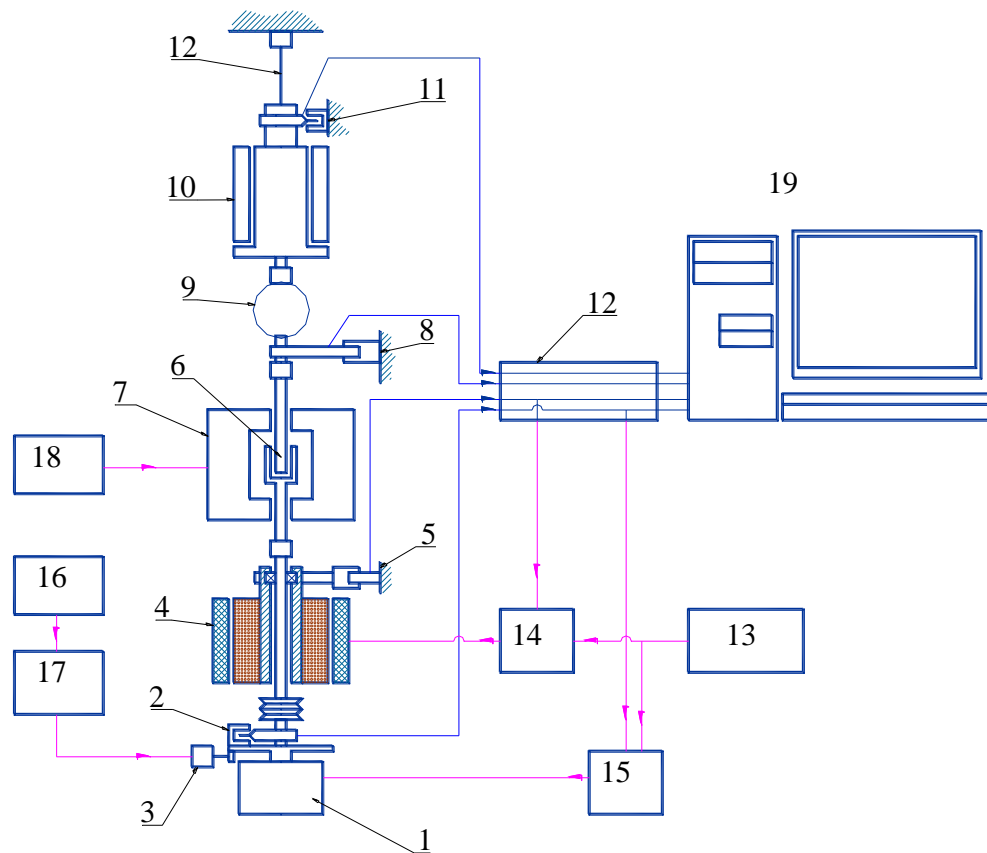
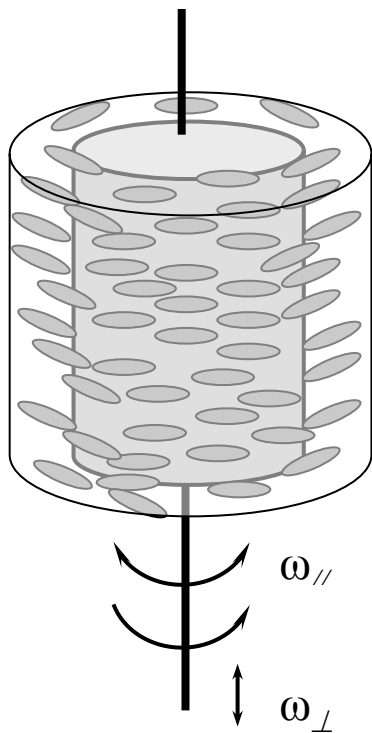
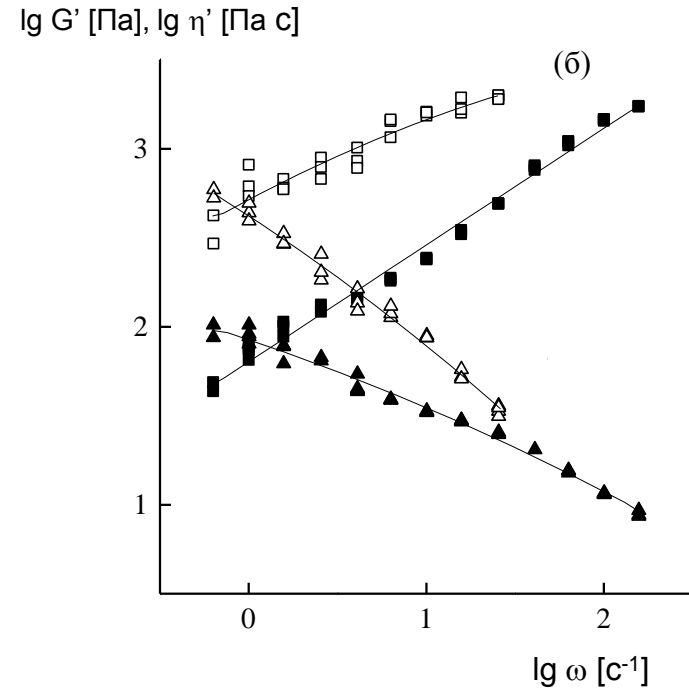
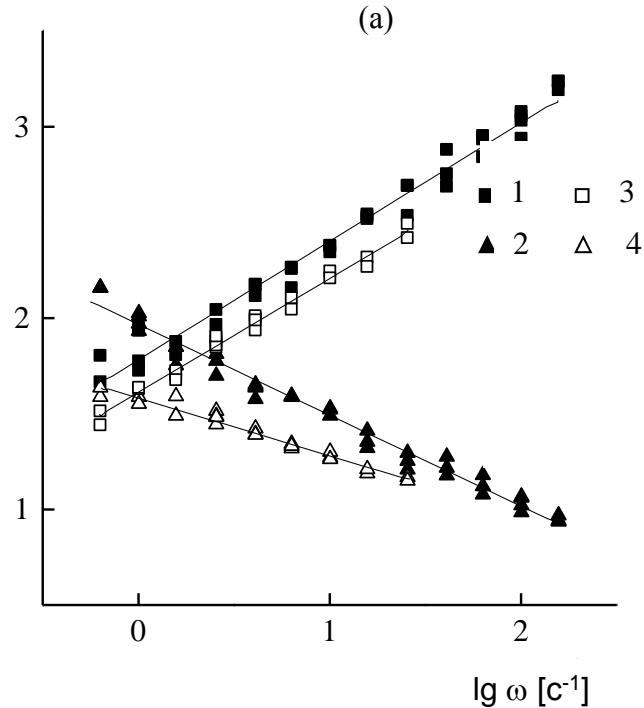


Схема и принцип действия «анизотропного виброреометра»

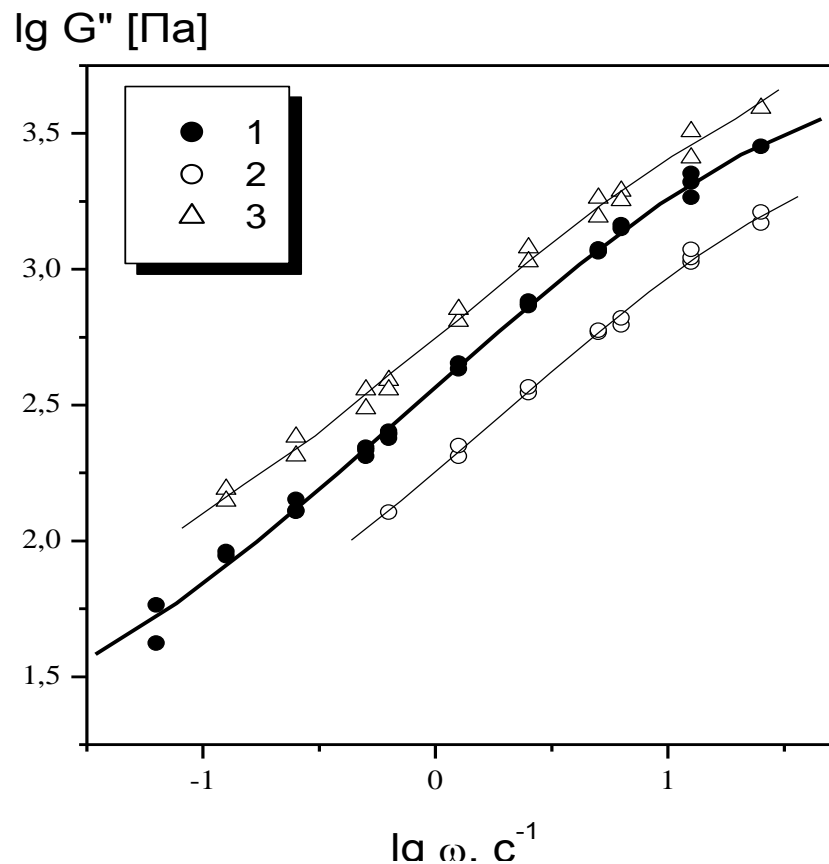
Экспериментальные результаты по анизотропной вязкоупругости (ЖК-растворы):

$\lg G'$ [Па], $\lg \eta'$ [Па с]



Частотные зависимости модуля накопления (1,3) и динамической вязкости (2,4) для водных ЖК-растворов гидроксипропилцеллюлозы в режиме угловых колебаний и суперпозиции (а), а также в режиме осевых колебаний и суперпозиции (б). 0 (1,2) и 0,11 с⁻¹ (3,4).

Экспериментальные результаты по анизотропной вязкоупругости (нанокompозиты):



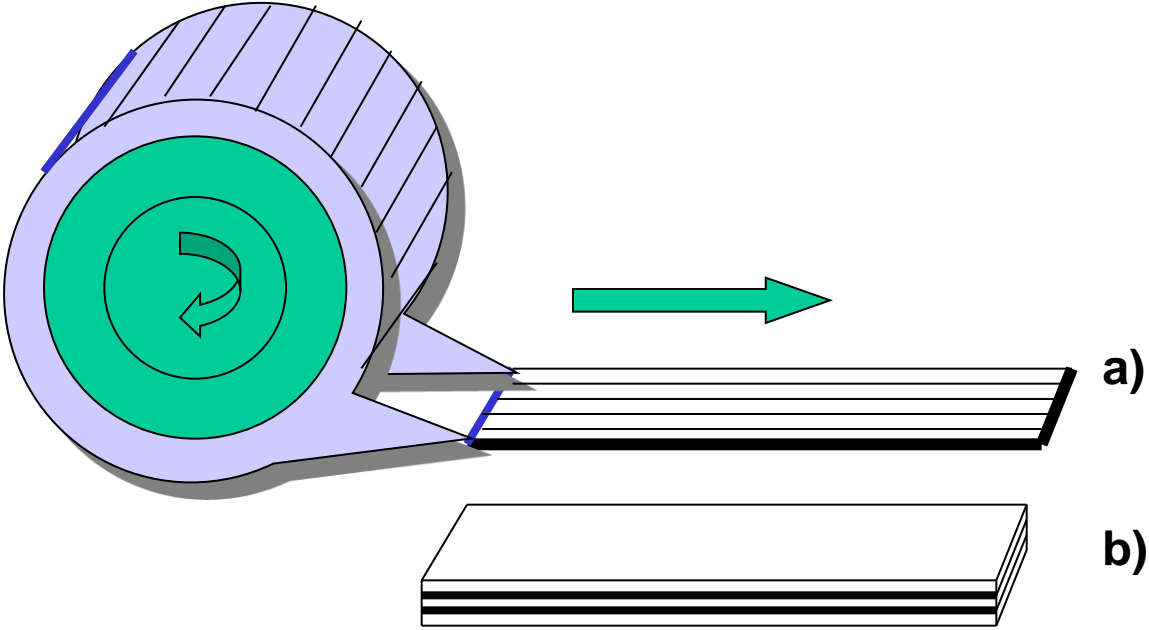
Частотные зависимости модуля потерь для расплава полипропилена, наполненного 10% Na-монтмориллонита, сразу после загрузки (1) и при угловых (2) и осевых (3) малоамплитудных колебаниях после ориентирующего сдвига с 1 c^{-1} .

Эффект снижения вязкости нанокомпозитов также обсуждался и обсуждается в литературе:

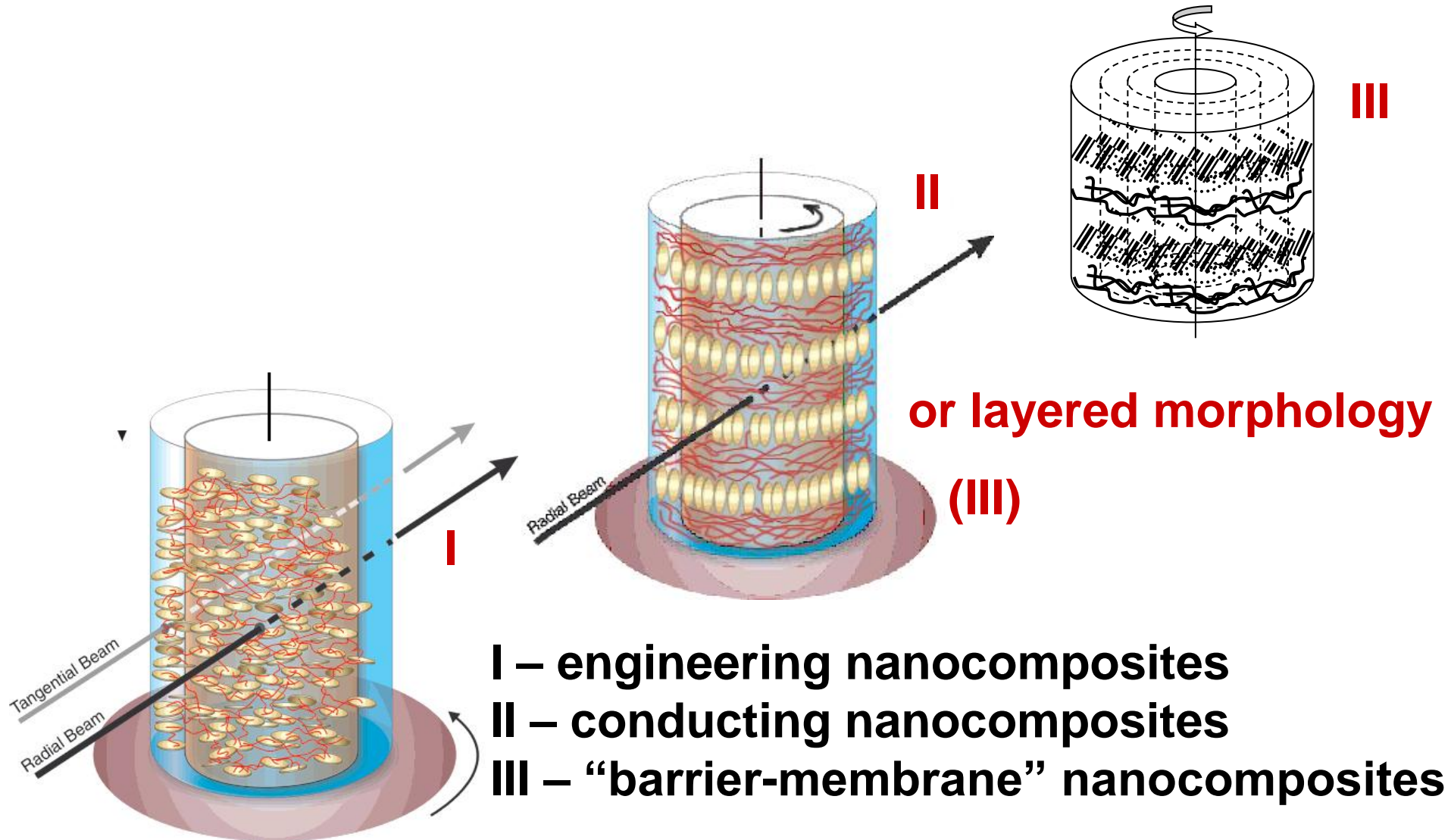
(M.Mackay et al., “Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in Viscosity”, Nature Materials, 2003, v.2, p.762;

S.Jain,..P.Lemstra, “Strong decrease in viscosity of nanoparticle-filled melts through Selective adsorption”, Soft Matter, 2008, v.4, p.1848), но с других позиций.

Controlling rheological regimes and geometry of processing equipment it is possible to develop nanocomposite materials for various applications.

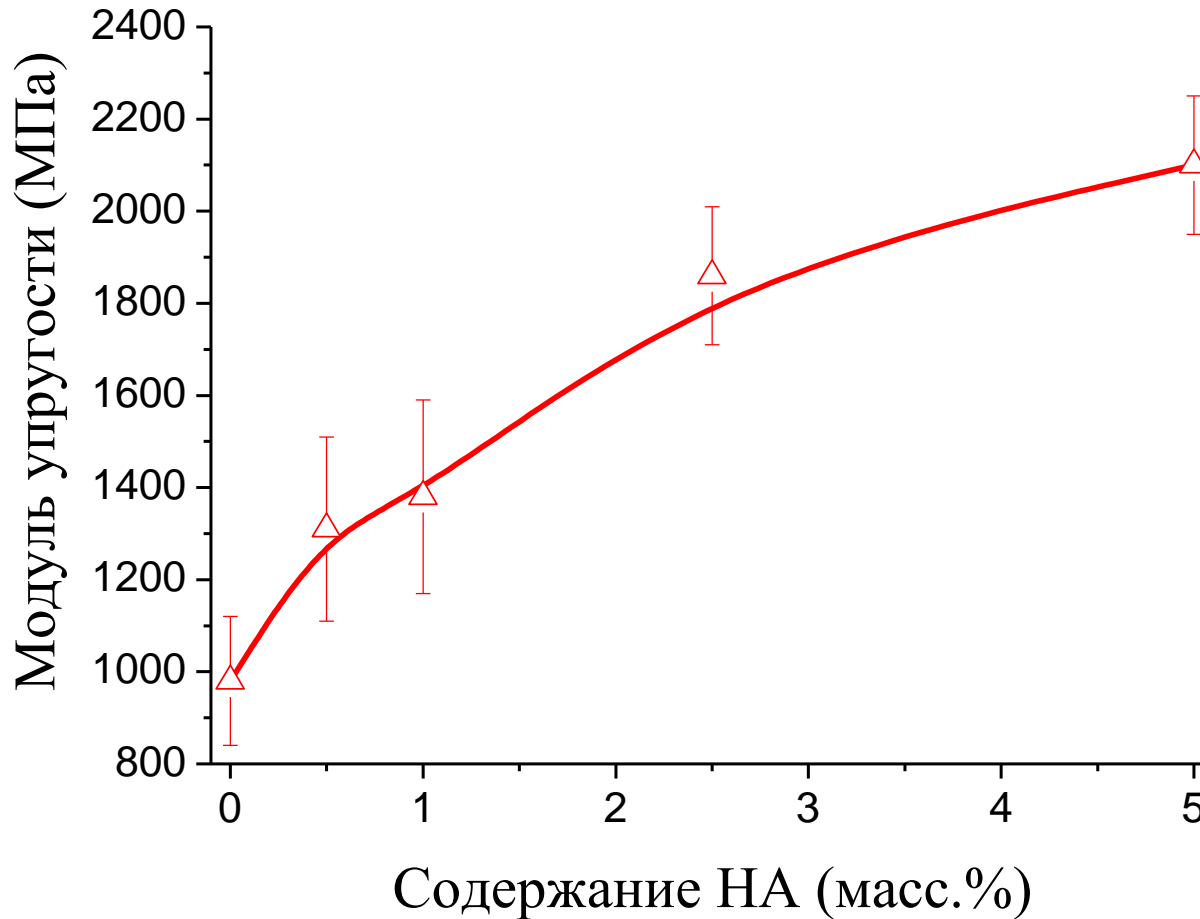


We can obtain either chaotic (I), or ring-like (II)



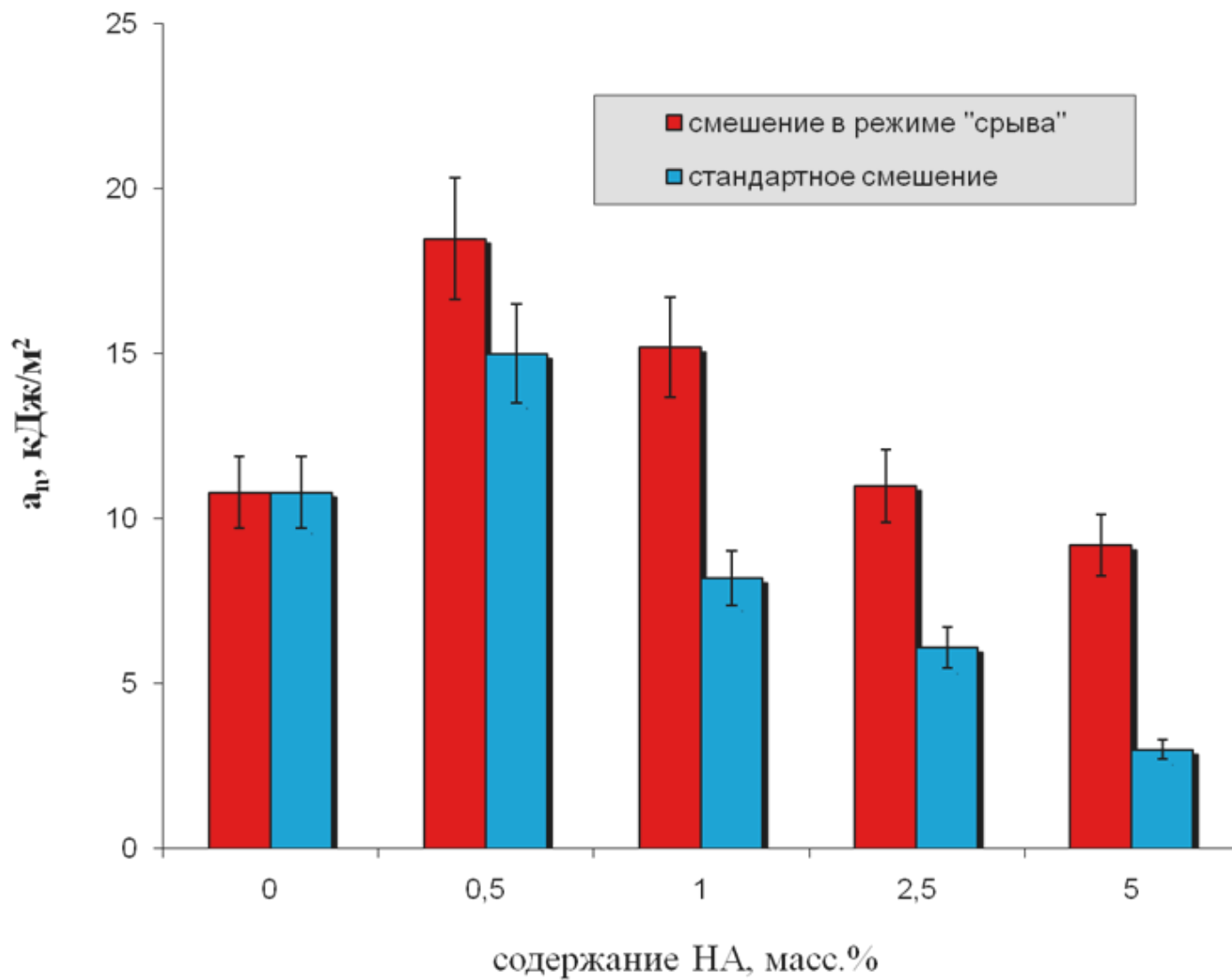
Механические характеристики нанокompозитов полимер-наноалмазы, полученных на режиме «спурта»

Модуль упругости композиций на основе САН при растяжении

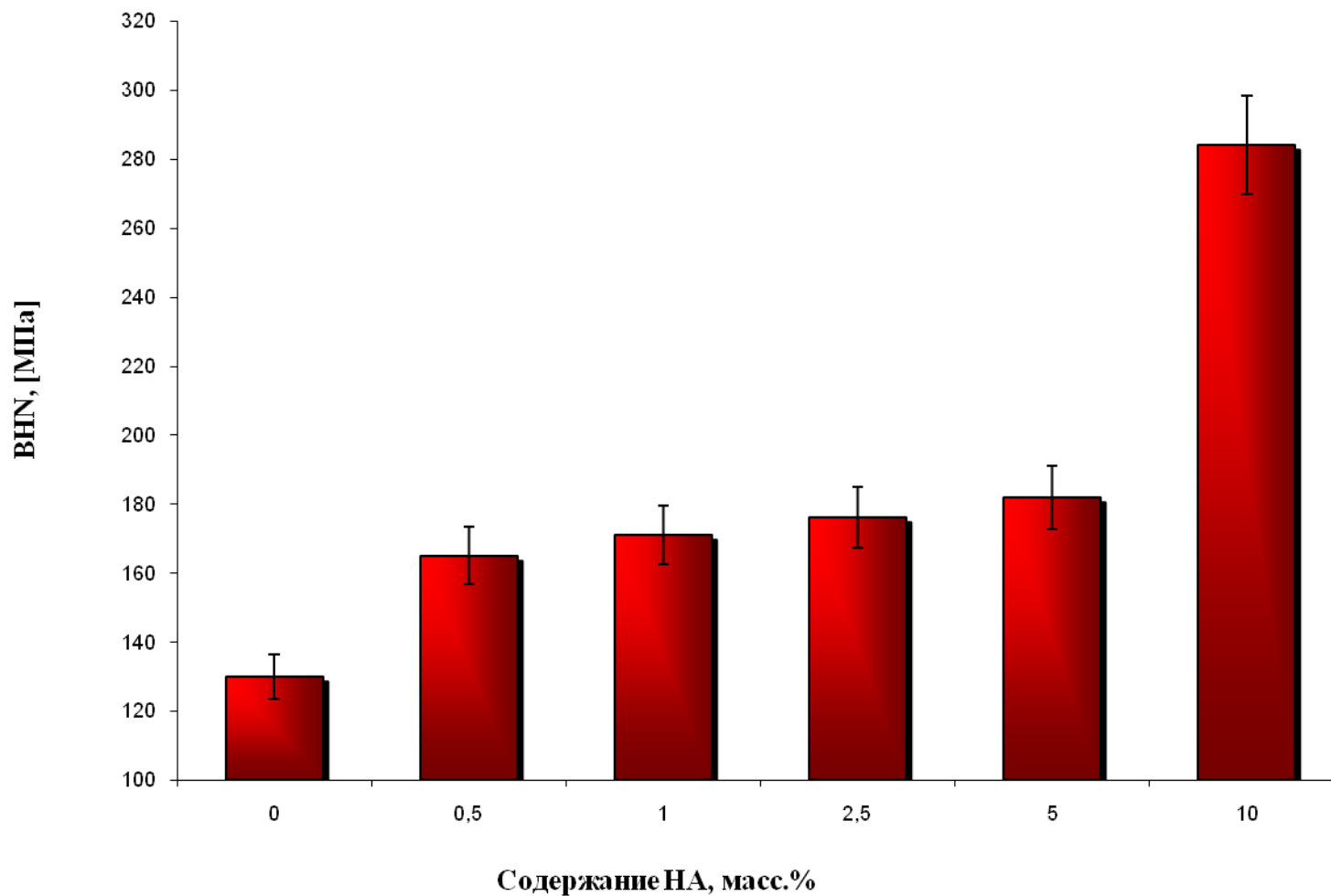


Максимальное увеличение механических свойств достигается при использовании режима «срыва»: разрывная прочность увеличивается на 26% (0.5% НА), модуль – на 120% (5% НА)

Ударная вязкость (по Изоду с надрезом)



Твёрдость по Бринеллю



Композиции на основе САН приготовлены смешением
в режиме «срыва»