

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗНОГО ТИПА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА САЖЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

О.Д. Тарновская, А.Н. Таракановская, М.А. Поздняков

Научные руководители: к.х.н., старший преподаватель кафедры А.А.Троян, к.т.н., начальник ЛСиПП дирекции по химии и переработке полимеров НИОСТ Н.А. Бауман
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время научный и практический интерес представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе дисперсных наполнителей в виде углеродных наночастиц, прежде всего однослойных и многослойных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, которые позволяют менять как прочностные характеристики конструкционных полимеров, так и в широких пределах электропроводность полимерной матрицы [1]. Особое внимание уделяют изучению свойств таких ПКМ с использованием полиолефиновых матриц, типичными примерами которых являются полиэтилен, полипропилен (ПП), а также их смеси и сополимеры. Значительный интерес к подобным композитам вызван стремлением получить материалы, которые сочетали бы низкую себестоимость и комплекс свойств, превосходящих свойства исходных полиолефиновых полимеров [2].

Как известно, УНТ – материал, представляющий собой протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графеновых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. В зависимости от типа структуры УНТ их электропроводимость может иметь металлический или полупроводниковый характер. Изображения морфологии поверхности однослойных и многослойных УНТ, полученные посредством трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) представлены на рисунке 1 [3].

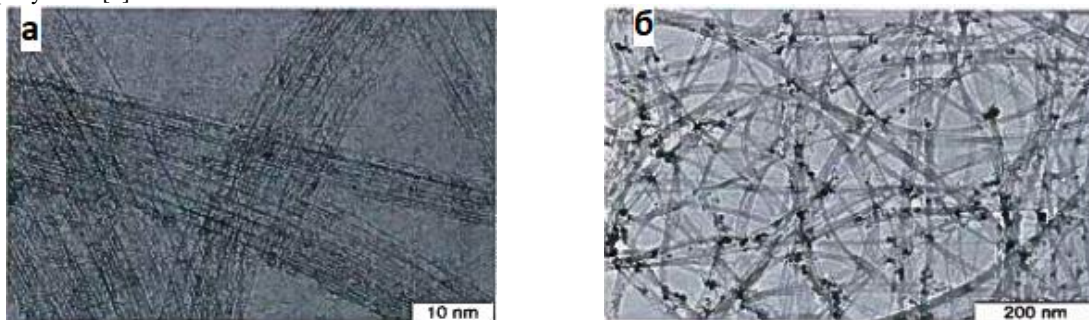


Рис.1 Морфология поверхностей однослойной УНТ (а) и многослойной УНТ (б), полученная с помощью трансмиссионного электронного микроскопа

Электропроводящие композиции на основе ПП и углеродных наполнителей применяют с целью отвода с поверхности изделия, изготовленного из этого материала, накапливающегося статического заряда, например, при изготовлении резервуаров для взрывоопасных сред. Использование композиций на основе ПП и углеродных наполнителей возможно и в трубопроводных системах транспортировки сыпучих материалов, жидкостей и газов, в качестве защиты силовых кабелей и в других конструкциях, для которых обязательным условием эксплуатации является отвод накапливающегося статического заряда [4]. Также изделия из электропроводящего ПП используются в качестве антистатических лотков и тары для хранения и транспортировки чувствительных к электростатическим разрядам электронных компонентов и модулей при производстве электроники.

Необходимым условием получения ПКМ с наилучшими свойствами является достижение максимальной степени диспергирования наполнителя и его оптимальная ориентация в полимерной матрице. Неравномерность распределения наполнителя в матрице приводит к локальным неравновесным изменениям структуры композиционного материала, уменьшает поверхность взаимодействия наночастиц и полимера. Поэтому, одной из ключевых задач получения полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами является усовершенствование технологий введения наполнителя в полимерную матрицу, что позволит достичь максимально возможного эффекта. Среди основных способов введения наполнителей (в т.ч. наноразмерных) в полимерную матрицу стоит отметить [5]:

- введение на стадии синтеза полимера – один из самых эффективных и сложных способов изготовления композиционных материалов с высокой гомогенностью. Сложность данного способа заключается в том, что наноматериалы способны оказывать негативное влияние на активность катализатора, ухудшая свойства конечного продукта;

- введение в раствор полимера – достаточно эффективный способ, при котором наноразмерный наполнитель гомогенизируется в растворителе, в котором при перемешивании растворяют требуемое количество полимера. Через определенное время растворитель испаряют, а полученный композит измельчают и перерабатывают. Гомогенность распределения наночастиц может быть повышена путём обработки суспензии ультразвуком, введением ПАВ, длительностью перемешивания или комбинацией этих методов. Стоит отметить,

что метод может быть непригоден для наполнения плохо растворимых полимеров (полиэфирэфиркетон, полигликолевая кислота, политетрафторэтилен и др.);

- введение в расплав полимера – способ, часто используемый для создания композиций с макроразмерным наполнителем, в ходе которого происходит расплавление полимерной базы и её тщательное смешение с наполнителем с последующей экструзией композиции из смесителя. Метод приготовления подходит только для полимеров из класса термопластов.

Целью данной работы является исследование влияния способа приготовления композиций на основе статистического сополимера пропилена с этиленом и углеродных наполнителей на физико-механические и электропроводящие свойства готовых композиций.

В качестве полимерной матрицы была выбрана трубная марка статистического сополимера пропилена с этиленом PPR003EX/1 (ООО «Томскнефтехим», Томск). В качестве наполнителей использованы сухие однослойные (LG, Корея) и многослойные (OCSiAl, Новосибирск) УНТ в количестве, рекомендуемом производителями, а также технический токопроводящий углерод марки УМ-76 (ООО «Омсктехуглерод», Омск).

Для равномерного распределения углеродных наполнителей в полимерной матрице предварительно были приготовлены мастербатчи с однослойными (УО) УНТ, многослойными (УМ) УНТ и техническим углеродом (сажей) в статсополимере марки PPR003EX/1. Мастербатчи на основе УНТ получали двумя способами: на одношнековом и двухшнековом экструдерах. На основе полученных мастербатчей были приготовлены композиции с определенным содержанием УНТ и различным содержанием сажи в статсополимере марки PPR003EX/1. Изготовление композиций осуществлялось на двухшнековом экструдере.

Для всех типов композиций в зависимости от концентрации углеродных наполнителей по ГОСТ 20214-74 было определено удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v), а также ряд физико-механических характеристик: модуль упругости при растяжении ($E_{раст}$) в соответствии с ISO 527, модуль упругости при изгибе ($E_{изг}$) в соответствии с ISO 178, ударная вязкость по Изоду с надрезом (a_k) при 0 °С (ISO 180), показатель текучести расплава (ПТР) при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг (ГОСТ 11645-73).

Известно, что электропроводящие полимерные материалы обладают объемным удельным сопротивлением 10^6 Ом·см и ниже [6]. Добавление в саженасы наполненные композиции УО и УМ позволяет снизить значение их удельного сопротивления, и, соответственно, увеличить электропроводимость. Значительный эффект наблюдается при наполнении композиций УО и УМ, мастербатчи которых получены на двухшнековом экструдере. Отмечено, что введение УНТ позволило достичь значение удельного объемного сопротивления готовой композиции порядка 10^4 Ом·см. При этом стоит отметить, что изготовление саженасы наполненной композиции подобного состава аналогичных количеств мастербатчей УО и УМ, полученных на одношнековом экструдере приводит к незначительному изменению их удельного объемного сопротивления.

Результаты механических испытаний саженасы наполненных композиций с добавлением УНТ, мастербатчи которых были получены на одношнековом и двухшнековом экструдерах позволяют сделать вывод, что при введении углеродных наполнителей в полимерную матрицу происходит повышение значений модулей упругости при растяжении и изгибе. Стоит отметить, что при дальнейшем увеличении количеств сажевых наполнителей не происходит существенных изменений физико-механических свойств композиций. Однако, увеличение количества сажи сопровождается уменьшением ударной вязкости по Изоду при 0 °С, что, в свою очередь, приводит к ухудшению морозостойкости полученных композиций. В связи с тенденцией к снижению ПТР композиций при введении макроразмерной сажи, возможность их переработки несколько ограничивается.

По результатам выполненной работы можно сделать ряд выводов:

1) Отмечено влияние эффективности компаундирующего оборудования, применяемого при изготовлении мастербатчей УНТ, на проводящие свойства получаемых композиций, что, очевидно, связано с достигаемой степенью диспергирования УНТ. При этом различия в физико-механических свойствах композиций с углеродными наполнителями не наблюдаются.

2) В зависимости от типа УНТ (УО или УМ) существенных отличий в электропроводящих и физико-механических свойствах композиций также не выявлено.

3) Доказан положительный эффект добавления рекомендуемых производителями количеств УНТ на электропроводящие свойства композиций на основе полиолефинов, изготовленных методом компаундирования.

Литература

1. Алешин А.Н., Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями//Физика твердого тела. – 2012. – № 10. – С.1993 – 1998.
2. Кравченко В. С., Шитов Д. Ю., Осипчик Т. П., Раков Э. Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями// Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29 – 32.
3. Krajcik R, Jung A, Hirsch A, Neuhuber W, Zolk O. Functionalization of carbon nanotubes enables non-covalent binding and intracellular delivery of small interfering RNA for efficient knock-down of genes//Biochem Biophys Res Commun.– 2008.– № 369.– p. 595 – 602.
4. Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: Учебное пособие. – Томск, 2008. – 197 с.
5. Пат. 2491302 Россия ЗАО "Макполимер" №2008140283/04. Электропроводящий композиционный материал на основе полипропилена и глобулярного углеродного нанонаполнителя. Микитаев А.К., Галицейский К.Б. Заявлено. 13.10.2008; Оpubл. 27.08.2013, Бюл.№24. – 5 с.
6. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». – М.: МГУ, 2010. – 180 с.