

Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена

Investigation of the influence of carbon nanofillers on the properties of polypropylene-based composites

*Н.Ф. МАЙНИКОВА¹, А.Ю. ЯРМИЗИНА¹, Д.В. ТРОФИМОВ¹,
Н.В. КОСТРОМИНА², Т.П. КРАВЧЕНКО², К.А. ЯКОВЛЕВА²*

*N.F. MAINIKOVA¹, A.YU. YARMIZINA¹, D.V. TROFIMOV¹,
N.V. KOSTROMINA², T.P. KRAVCHENKO², K.A. YAKOVLEVA²*

¹ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

¹ Tambov State Technical University

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

teplotehnika@nnn.tstu.ru

В работе представлено влияние углеродных нанонаполнителей на физико-механические и теплофизические свойства полипропилена. Предложены эффективные способы гомогенизации системы при введении нанонаполнителей. Показана возможность использования углеродных нанонаполнителей для создания композитов на основе полипропилена с комплексом регулируемых свойств.

Ключевые слова: полипропилен, модификация нанонаполнителями, теплофизические свойства, физико-механические свойства

The paper presents the effect of carbon nanofillers on the physico-mechanical and thermophysical properties of polypropylene. Effective methods for homogenizing the system with the introduction of nanofillers are proposed. The possibility of using carbon nanofillers to create composites based on polypropylene with a set of controlled properties is shown.

Keywords: polypropylene, modification by nanofillers, thermophysical properties, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-23-25

В литературе представлены данные, показывающие перспективы использования углеродных нанотрубок, нановолокон, частиц графена в качестве эффективных модификаторов характеристик полиолефинов – как технологических свойств, так и эксплуатационных [1–2]. Несмотря на наличие ряда результатов, полученных в этой области, до настоящего времени общая концепция наполнения неполярных полимеров углеродными нанонаполнителями в литературе отсутствует.

Включение углеродных нанонаполнителей в полиолефиновую матрицу является очень привлекательным способом сочетания механических и теплофизических свойств наноструктур с преимуществами композиционных материалов на основе полиолефинов. Уникальные свойства углеродных наноструктур делают их идеальными армирующими агентами в полимерных матрицах, однако низкая совместимость таких модификаторов с полиолефиновой матрицей ограничивает их использование и создает сложности при диспергировании их в полимерной матрице: углеродные наномодификаторы склонны к образованию кластеров, к тому же взаимодействие между компонентами композита остается слабым [3–5].

Диспергировать нанотрубки, нановолокна, частицы графена в неполярной полимерной матрице, такой как полиолефины, достаточно сложно. Чтобы в полной мере реализовать свойства углеродных наноструктур, необходимы протяженная межфазная площадь между наноструктурами и полимером и сильное межфазное взаимодействие. Использование растворной технологии не позволяет достичь целей наномодифицирования, и, как следствие, свойства такого композита значительно уступают теоретическим ожиданиям: физико-механические свойства полиолефинов, армированных углеродными нанонаполнителями, значительно не улучшаются, так как слабая межфазная адгезия на границе раздела фаз полимер

– нанонаполнитель препятствует эффективной передаче напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю [6–7].

Введение нанонаполнителей в расплав при интенсивных сдвиговых нагрузках является альтернативным методом для термопластичных полимеров. Преимущества этой технологии – высокая производительность, совместимость со стандартными промышленными технологиями переработки полиолефинов, стандартное оборудование. В связи с этим растет интерес к включению углеродных нанотрубок в матрицы крупнотоннажных полимеров для получения материалов с улучшенными характеристиками [8–10].

Работа посвящена созданию композитов на основе промышленных марок пропилен и углеродных нанонаполнителей с акцентом на методы переработки, используемые для производства этих материалов. Рассмотрено влияние углеродных нанонаполнителей на физико-механические и теплофизические свойства. Обсуждаются также аспекты модификации углеродных нанотрубок с целью повышения термостойкости материалов.

Для исследования были использованы нановолокна и нанотрубки российского производства, которые были получены на биметаллических (Co/Mo и Co/MgO) катализаторах путем каталитического химического осаждения из газовой фазы, а также графен (удельная поверхность которого составляет 1832 м²/г).

В качестве полимерной матрицы использовали полипропилен (полипропилен марки 01030, обладающий высокой устойчивостью к термоокислительному старению, повышенной устойчивостью к выцветанию и химически агрессивным средствам, антистатическими свойствами).

Для смешения нанокомпозитов использовался двухшнековый лабораторный экструдер (температура от 190 до 230°C). После сухого смешивания все компоненты добавляли одновременно в

Табл. 1. Влияние углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена.

| Состав композиции | Показатель текучести расплава, г/10 мин | Прочность при изгибе, МПа | Ударная вязкость, кДж/м ² | Прочность при разрыве, МПа | Усадка, % |
|---|---|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------|
| Полипропилен | 2,7 | 36 | 70 | 38 | 1,72 |
| Полипропилен + 1 масс.% углеродные нановолокна | 3,1 | 44 | 86 | 49 | 1,74 |
| Полипропилен + 0,1 масс.% углеродные нанотрубки | 2,8 | 38 | 72 | 47 | 2,01 |
| Полипропилен + 0,01 масс.% частицы графена | 3,4 | 42 | 93 | 52 | 1,66 |

бункер. Для оценки свойств получали образцы под давлением при 190–230°C на литьевой машине KuASY 195/32-I [5–7].

Промышленно производимые углеродные нанонаполнители неизбежно содержат примеси, имеют разную хиральность, высокое взаимодействие Ван-дер-Ваальса, что приводит к агрегации углеродных структур и затрудняет их равномерное распределение в термопластичной матрице. Для равномерного диспергирования нанонаполнителей в полипропиленовой матрице дополнительно применяли ультразвуковой смеситель МОД МЭФ-91. Полипропиленовые нанокompозиты готовили путем разбавления концентрата на основе олигооксипропиленгликоля – нанонаполнителя в матрице полипропилена при смешении в расплаве [5–7]. Затем под давлением были отлиты стандартные образцы для испытаний на растяжение, удар и изгиб.

Физико-механические свойства полимерных нанокompозитов в значительной степени зависят от диспергирования наполнителя и межфазного взаимодействия на границе раздела. Эффективная передача напряжений на границе раздела полипропилен – нанонаполнитель обуславливает высокие прочностные характеристики материала при оптимальном содержании нанонаполнителя (углеродные нановолокна – 1 масс.% в полипропиленовой матрице, углеродные нанотрубки – 0,1 масс.%, графен – 0,01 масс.%) [7]. Выше оптимального содержания нанонаполнителя снижают физико-механические свойства из-за агломерации.

В таблице 1 представлены свойства нанонаполненного полипропилена.

Можно отметить, что большую эффективность в качестве армирующего наполнителя полипропилена показали углеродные нановолокна по сравнению с углеродными нанотрубками, вероятно, это связано с повышенной анизодиаметричностью первых, позволяющей достичь большего числа контактов между матрицей и наполнителем в расчете на одну структурную единицу наполнителя – так, прочность при изгибе повышается на 22%, прочность при разрыве – на 29%, ударная вязкость – на 23%.

В случае использования графена эффект значительного упрочнения композита и увеличения его ударной вязкости при степени наполнения 0,01 масс.% предположительно можно связать с двумя обстоятельствами: в образовании контактов между матрицей и наполнителем используются обе поверхности графена, тогда как в случае углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон используется лишь одна внешняя поверхность; не исключены «сквозные» взаимодействия «матрица – матрица» через слой графена, толщина которого приблизительно соответствует атомному диаметру углерода [4, 9].

Кроме того, при применении ультразвукового воздействия при введении частиц графена происходит их дезагрегация за счет так называемого расклинивающего эффекта. Как известно, ультразвуковой излучатель создает волны с большой частотой, макромолекулы и агрегаты начинают совершать колебания под действием звуковой волны, в среде попеременно создается то давление, то разрежение, возникают большие локальные давления, образуются сферические ударные волны, которые и приводят к разрушению агломератов нанонаполнителя.

Результаты триботехнических, теплофизических испытаний и термогравиметрического анализа показывают:

- повышение устойчивости наномодифицированных образцов к абразивному износу: потеря массы при абразивном износе для немодифицированного полипропилена – 16%, для систем полипропилен – углеродные нанотрубки и полипропилен – углеродные нановолокна этот показатель составил 9–8%.

- наблюдалось повышение деформационной устойчивости нанонаполненных образцов при повышенных температурах (теплостой-

кость по Вика для систем полипропилен – углеродные нановолокна 104–106°C).

- повышение термостойкости нанонаполненного полипропилена (снижение массы на 50% для систем полипропилен – углеродное нановолокно происходит при температуре 392°C). Повышение температуры разложения модифицированных композиций может быть связано с барьерным эффектом углеродных наноструктур, которые при хорошем диспергировании образуют барьер, препятствующий диффузии кислорода, замедляя деструкцию полимера.

С целью определения степени кристалличности полипропилена в нанокompозитах (β), температуры кристаллизации ($T_{\text{кристалл.}}$), температуры плавления ($T_{\text{плавл.}}$), температурного пика плавления ($T_{\text{пик плавл.}}$), энтальпии кристаллизации были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (таблица 2).

Таблица 2. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии кристаллизационных процессов при введении в полипропиленовую матрицу углеродных нанонаполнителей.

| Состав | $T_{\text{плавл.}}$, °C | $T_{\text{пик плавл.}}$, °C | Энтальпия, Дж/кг | $T_{\text{кристалл.}}$, °C | β , % |
|---|--------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------|
| Полипропилен | 154 | 172 | 92 | 118 | 76 |
| Полипропилен + 1 масс.% углеродные нановолокна | 155 | 171 | 94 | 156 | 81 |
| Полипропилен + 0,1 масс.% углеродные нанотрубки | 155 | 168 | 93 | 125 | 79 |
| Полипропилен + 0,01 масс.% частицы графена | 155 | 169 | 106 | 118 | 90 |

Установлено, что системы полипропилен – углеродные нанонаполнители демонстрируют явный эффект кристаллизации при более высоких температурах по сравнению с полипропиленом. Наблюдается увеличение энтальпии плавления в нанонаполненных образцах. При этом наиболее эффективными зародышеобразователями являются частицы графена, что может быть связано с их высокой удельной поверхностью. Эффект зародышеобразования углеродных нанонаполнителей в полипропиленовой матрице, вызывающий ориентацию макромолекул и повышение степени кристалличности, позволяет управлять свойствами нанонаполненных полипропиленовых композиционных материалов: происходит структурообразование прилегающих к поверхности углеродных наночастиц слоев полимера под действием π -электронов на поверхности графена, углеродных нанотрубок и нановолокон. Несмотря на изменение надмолекулярной структуры, макромолекулы полипропилена обладают высокой сегментальной подвижностью – температура плавления композиций практически не изменяется.

Одним из направлений использования композитов на основе полимеров являются теплопроводящие композиты, которые рассеивают тепловую энергию, создаваемую электронными, оптоэлектронными и фотонными устройствами и системами. Высокая теплопроводность делает углеродные нанонаполнители наиболее перспективными добавками для теплопроводящих композитов. Морфология нанонаполнителей в полимерной матрице существенно влияет на теплопроводность композитов. Теплопроводность, которая указывает на способность материала проводить тепло,

очень высока в углеродных нановолокнах, нанотрубках, графене, следовательно, ожидается, что теплопроводность полимера может быть улучшена путем добавления углеродных нанонаполнителей. Таким образом, в работе они были использованы для получения теплопроводящих полипропиленовых нанокомпозитов методом динамической калориметрии [10–12]. На рисунке 1 представлены зависимости теплопроводности нанонаполненных полипропиленовых композиций в зависимости от типа нанонаполнителя и температуры.

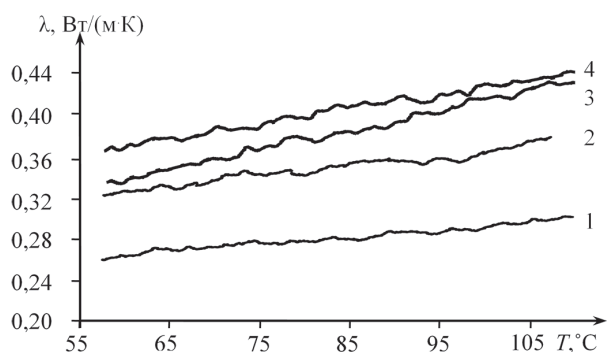


Рис. 1. Влияние углеродных нанонаполнителей на теплопроводность композитов на основе полипропилена. 1 – ненаполненный полипропилен, 2 – 0,1 масс.% углеродные нанотрубки, 3 – 1 масс.% углеродные нановолокна, 4 – 0,01 масс.% частицы графена.

Существует множество факторов, влияющих на теплопроводность полимерных нанокомпозитов, таких как дефекты углеродных наноструктур, ориентация нанонаполнителей в полимере, модификация поверхности. Существует нижний предел содержания нанонаполнителя, при котором проводимость композита значительно увеличивается. Как видно из представленных на рис. 1 данных, величины теплопроводностей модифицированных полипропиленовых композитов, содержащих 0,01 масс.% частиц графена, 0,1 масс.% углеродных нанотрубок или 1 масс.% углеродных нановолокон, повышаются незначительно. Обычно тепло переносится двумя модами: колебаниями решетки (фононы) и свободными электронами. В полимерах и полимерных нанокомпозитах эффективность теплообмена зависит от количества фононных колебаний из-за отсутствия свободных электронов. Поэтому, чтобы получить максимальный теплообмен и, следовательно, высокую теплопроводность, рассеивание фононов должно быть минимизировано. В полимерных нанокомпозитах наблюдается большое межфазное сопротивление тепловому потоку между внешней поверхностью нанонаполнителя и полимерной матрицей. Это несоответствие вызывает рассеяние фононов и, как следствие, уменьшение ожидаемого значения теплопроводности. При низком значении порога содержания нанонаполнителя в полимерной матрице повышенные значения теплопроводности могут быть достигнуты более равномерным диспергированием наночастиц в полимерной матрице и повышением взаимодействия в поверхностном слое.

Среди термопластичных матриц полипропилен является одним из наиболее интересных для производства нанонаполненных композитов, даже если межфазное взаимодействие все еще является слабым местом. В исследовании получены результаты, позволяющие расширить области использования полипропилена. Установлено, что углеродные нанонаполнители являются эффективными

регуляторами физико-механических, абразивных свойств, термостойкости полипропилена. Было продемонстрировано, что введение нанонаполнителей влияет на кристаллическое поведение и структуру полипропиленовой матрицы, в частности, ускоряются механизмы гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов. Микроструктура и распределение нанонаполнителей в матрице полипропилена очень важны для получения материала с высокими эксплуатационными характеристиками. В настоящее время ведутся работы по усилению межфазного слоя на границе раздела в нанонаполненных полипропиленовых композитах.

Литература

1. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ. – СПб.: Научные основы технологии, 2014. – 744 с.
2. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
3. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №1. – С. 27–47.
4. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. – 368 с.
5. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями // Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29–32.
6. Kravchenko T.P., Gorbunova I.Y., Filatov S.N., Kerber M.L., Rakov E.G., Kireev V.V. Polypropylene-based nanostructured materials // International Polymer Science and Technology. – 2017. – V. 44. – № 4. – P. 45–47.
7. Shitov D.Y., Kravchenko T.P., Budnitskii Y.M., Lin N.Z., Osipchik V.S. Polyolefin-based nanocomposites // International Polymer Science and Technology. – 2016. – V. 43. – № 6. – P. 9–12.
8. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 12–20.
9. Алексеев А.Г. Графен. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2014. – 168 с.
10. Mainikova N.F., Nikulin S.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Kladovshchikova O.I., Hoang N.L., Kostromina N.V. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42. – № 11. – P. 35–38.
11. Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Балашов С.В., Ляшков В.И., Орлов В.В. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2001. – Т.7. – №1. – С. 35–44.
12. Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Ляшков В.И., Балашов С.В. Измерительно-вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов // Заводская лаборатория. – 2001. – Т. 67. – № 8. – С. 35–37.