

Влияние введения одностенных углеродных нанотрубок на электрические и механические характеристики сополимера тетрафторэтилена с этиленом

The effect of the introduction of single-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical characteristics of the ethylene tetrafluoroethylene

В.П. СЕЛЬКИН¹, Ф.А. ГРИГОРЬЕВ¹, М.В. КАРСАКОВА¹, С.В. КОПЫЛОВ²

V.P. SELKIN¹, F.A. GRIGORIEV¹, M.V. KARSAKOVA¹, S.V. KOPYLOV²

¹ Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

selkin_v@mail.ru

Установлена возможность получения антистатических и токопроводящих композитов на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом путем введения в него полиэтиленового воска с деагломерированными одностенными углеродными нанотрубками Tuball. Полученный антистатический композит (0,3–0,4 масс.% нанотрубок TUBALL) имеет достаточно высокий комплекс механических характеристик для практического использования в качестве конструкционного материала. Этот композит может найти применение при разработке изделий, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях, в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися веществами.

Ключевые слова: нанотрубки, одностенные углеродные нанотрубки, фторполимеры, электропроводность, механические характеристики, сополимер тетрафторэтилена с этиленом

The possibility of obtaining antistatic and conductive composites based on an ethylene tetrafluoroethylene by introducing TUBALL single-wall carbon nanotubes deagglomerated in polyethylene wax has been established. The obtained antistatic composite (0.3–0.4 mass % of TUBALL nanotubes) has a set of mechanical characteristics sufficiently high for practical use as a structural material. This composite can be used in the development of products designed for use in extreme conditions in contact with chemically aggressive and flammable substances.

Keywords: nanotubes, single-wall carbon nanotubes, fluoropolymers, electrical conductivity, mechanical characteristics, ethylene tetrafluoroethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-44-46

Последние десятилетия проходят под знаком разработки все новых методов синтеза наночастиц и все более широкого их использования в промышленных масштабах. Не остается в стороне и прогресс в области освоения производства углеродных нанотрубок. Вначале нашли применение многостенные углеродные нанотрубки [1]. Их уникальные физические свойства оказались востребованы в самых различных отраслях при создании новых функциональных и конструкционных материалов [2–4]. В то же время внедрение одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которые были открыты еще в 1993 году [5], задержалось из-за объективных технических сложностей. Проблема была решена только в 2014 году, когда было освоено их промышленное производство под торговой маркой TUBALL. В настоящее время выпуск ОУНТ достиг размера десятков тонн в год, что позволило снизить стоимость на несколько порядков и сделать их применение в промышленности экономически эффективным. Поскольку ОУНТ представляют собой свернутую в цилиндр плоскость графена, диаметр которой находится в пределах 2 нм, а длина может достигать нескольких мкм, они обладают уникальными характеристиками [6, 7]. Благодаря такому высокому отношению длины к диаметру и очень высокой электропроводности они способны создавать при введении даже в незначительных количествах в материалы замкнутую электропроводящую сеть. Это позволило им найти применение в электрохимических источниках тока и при создании антистатических композитов. В то же время существует проблема равномерного распределения и предотвращения агломерации ОУНТ в процессе введения в материал. Для ее решения налажено производство концентратов на основе различных пластификаторов, содержащих

деагломерированные ОУНТ, в частности, выпускаемых компанией OCSiAl (Люксембург) концентратов Matrix. Данные концентраты успешно используются при получении антистатических материалов на основе смол термореактивных полимеров. Однако при введении ОУНТ в термопластичные полимеры возникли технологические трудности, и в настоящее время эта задача находится в стадии решения. Особенно перспективно использование ОУНТ с целью получения антистатических плавких фторполимеров [8]. Эти материалы обладают уникальной химической стойкостью и часто используются в контакте с различными горючими и агрессивными веществами. Особенно широкое применение в химической промышленности и специальной технике, в частности, при изготовлении деталей химических насосов и топливных трубок, нашел сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ЭТФЭ). Антистатические композиты на его основе выпускает компания AGC Chemicals (Япония), например, марок ZL-520N и ZL-521N. В качестве токопроводящего материала в них используются углеродные волокна (5–20 масс.%). Однако эти композиты ввиду повышенной жесткости в основном предназначены для использования в качестве покрытий.

Целью настоящей работы было изучение возможности использования ОУНТ для получения токопроводящих искробезопасных конструкционных материалов на основе фторполимеров, предназначенных для использования в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися жидкостями.

Объектом исследования был выпускаемый АО «Гало-Полимер» (Россия) ЭТФЭ – фторопласт-40 марки П (порошок) по ТУ 301-05-17-89. Для введения в полимерную матрицу ОУНТ использовали

предоставленный компанией OCSiAl тестовый концентрат Matrix 809, представляющий собой деагломерированные в полиэтиленовом воске трубки TUBALL (10% ОУНТ, 90% полиэтиленовый воск). Введение ОУНТ осуществляли перемешиванием концентрата Matrix с ЭТФЭ предварительно на шаровой мельнице и окончательно – в механическом смесителе. Полученную смесь прессовали при температуре 290–300°C и давлении 20 МПа для получения пленок толщиной $0,6 \pm 0,1$ мм. Равномерность распределения ОУНТ в смеси оценивали по удельному объемному электрическому сопротивлению. Перемешивание осуществляли до установления постоянного значения объемного электрического сопротивления материала при заданной концентрации в нем ОУНТ при максимальном относительном отклонении показателей сопротивления от среднего медианного значения не более 10% при выборке 10 образцов. Удельное объемное электрическое сопротивление образцов измеряли по ГОСТ 6433.2-71 с использованием прибора для измерения высокого удельного сопротивления UX MCP-HT800 (Mitsubishi Chemical Analytech Co., Япония) и мегаомметра Е6-32 (АО НПФ «Радио-Сервис», Россия).

Физико-механические характеристики определяли методом растяжения по ГОСТ 14236-81 на испытательной машине Autograph AGS-1 kNX (Shimadzu Corporation, Япония) при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и $150 \pm 3^\circ\text{C}$. Скорость растяжения 50 мм/мин. Выборка по 20 образцов. Погрешность измерения оценивали по стандартному отклонению.

Установлено (рис. 1), что введение в ЭТФЭ более 0,3 масс.% ОУНТ (более 3 масс.% концентрата Matrix) обеспечивает ЭТФЭ антистатические свойства (удельное объемное электрическое сопротивление не более $1 \cdot 10^8$ Ом·м).

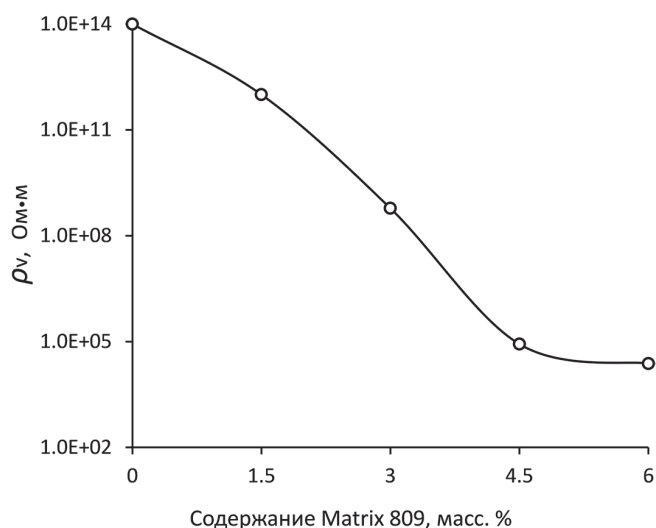


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ЭТФЭ от содержания концентрата ОУНТ Matrix.

Увеличение степени наполнения ОУНТ до 0,45 масс.% (4,5 масс.% концентрата Matrix) позволяет получить электропроводящий фторсодержащий материал (удельное объемное электрическое сопротивление менее 10^5 Ом·м). Также установлено, что с течением времени удельное объемное электрическое сопротивление полученного композита не меняется. После выдержки в течение 90 суток при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$ и в течение 7 суток при $150 \pm 3^\circ\text{C}$ (максимальная температура эксплуатации ЭТФЭ) изменения данного параметра у материала, наполненного ОУНТ, не зафиксировано.

Изучение влияния введения концентрата с ОУНТ на механические характеристики ЭТФЭ показало, что при содержании концентрата от 3 до 4 масс.%, т.е. обеспечивающем придание материалу антистатических свойств, прочностные характеристики ЭТФЭ имеют значения, близкие к исходным, при относительном удлинении при разрыве не менее 100% (рис. 2).

Значительно больше наполнение концентратом сказывается на прочностных характеристиках ЭТФЭ при температуре 150°C . Отмечено, что при содержании концентрата 3 масс.% предел прочности ЭТФЭ снижается в 2, а предел текучести – в 1,2 раза (рис. 3). При этом относительное удлинение при разрыве составляет около 300%.

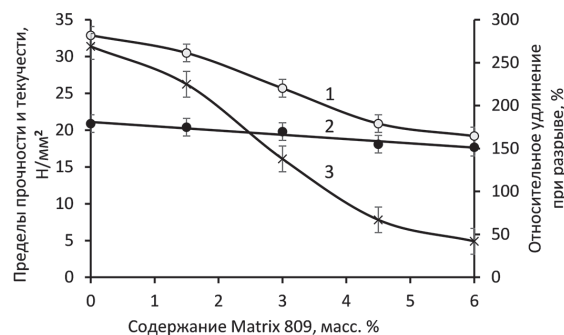


Рис. 2. Зависимость механических характеристик ЭТФЭ при температуре 20°C от содержания концентрата ОУНТ Matrix: 1 – предел прочности при растяжении; 2 – предел текучести при растяжении; 3 – относительное удлинение при разрыве.

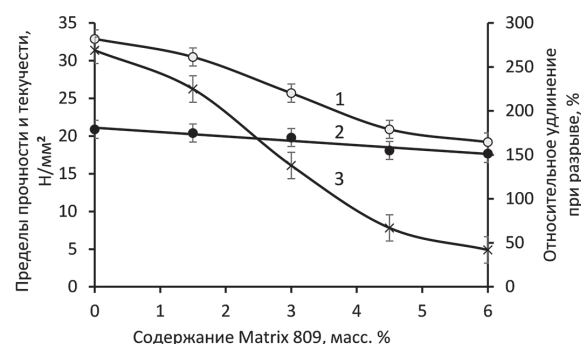


Рис. 3. Зависимость механических характеристик ЭТФЭ при температуре 150°C от содержания концентрата ОУНТ Matrix: 1 – предел прочности при растяжении; 2 – предел текучести при растяжении; 3 – относительное удлинение при разрыве.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в ЭТФЭ более 0,45 масс.% ОУНТ (4,5 масс.% концентрата Matrix 809) вызывает образование в полимере трехмерной электропроводящей сетки. Причем антистатический композит на основе ЭТФЭ марки фторопласт-40 и концентрата Matrix 809 имеет более высокие значения относительного удлинения при разрыве, чем композиты аналогичного назначения на основе фторопласта-40 с углеродными волокнами [9].

Уменьшение относительного удлинения при разрыве при высокой степени наполнения концентратом Matrix можно объяснить недостаточной совместимостью полиэтиленового воска (ПВ), являющегося основой концентрата Matrix 809, с ЭТФЭ. В то же время полученный антистатический композит на основе ЭТФЭ и ОУНТ (ЭТФЭ – 96–97 масс.%, Matrix 809 – 3–4 масс.%) имеет достаточно высокий для его практического использования комплекс механических характеристик: предел текучести около 20 Н/мм² и относительное удлинение при разрыве порядка 100%. Падение прочностных характеристик ЭТФЭ, наполненного Matrix 809, при температуре 150°C по сравнению с данными при 20°C также объясняется негативным влиянием ПВ, имеющего низкую теплостойкость. Причем при 150°C зависимости предела прочности и относительного удлинения при разрыве от степени наполнения концентратом не коррелируют. Из-за разупрочнения материала предел прочности на начальном участке зависимости снижается более интенсивно. Низкая теплостойкость ПВ объясняет и снижение предела текучести. Одним из методов устранения данной проблемы может являться радиационное модифицирование ЭТФЭ, наполненного Matrix 809, поскольку ЭТФЭ сшивается при воздействии ионизирующего излучения. Образование поперечных химических связей между метиленовыми группами ПВ и макромолекулами ЭТФЭ, возможно, поможет решить проблему падения прочностных характеристик при высокой температуре. Подтверждением служат результаты работ [10, 11], в которых показано, что обработка потоком ускоренных электронов армированного углеродными волокнами ЭТФЭ является эффективным инструментом повышения механических характеристик композитов на его основе в области максимальных температур их эксплуатации.

Таким образом, установлена возможность получения с использованием ОУНТ антистатических и токопроводящих композитов на основе ЭТФЭ. Для введения ОУНТ в ЭТФЭ применили концен-

трат, представляющий собой деагломерированные в полиэтиленовом воске ОУНТ TUBALL. Полученный антистатический композит (0,3–0,4 масс.% ОУНТ) имеет достаточно высокий для его практического использования в качестве конструкционного материала комплекс механических характеристик. Учитывая, что ЭТФЭ является одним из самых атмосферо-, химически и радиационно стойких полимеров, эти антистатические композиты могут найти применение при разработке изделий, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися веществами. Например, для изготовления искробезопасных топливных шлангов для авиационной и специальной техники, а также изделий, используемых на химических предприятиях и атомных электростанциях.

Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
3. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n10ABEH000660>.
4. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // *Успехи химии* 2013. Т. 82. №1. С. 27–47. <https://doi.org/10.1070/RC2013v-082n01ABEH004227>.
5. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. V. 363. P. 605–607. <https://doi.org/10.1038/363605a0>.
6. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. V. 34. P. 247–278. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>.
7. Kukovecz A., Konya Z., Kiricsi I. Single Wall Carbon Nanotubes // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Cambridge: Amer. Sci. Publ., 2004. V. 9. P. 923–946.
8. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics, Volume 2, Second Edition: Melt processible fluoropolymers – The definitive user's guide and data book. Амстердам: Elsevier, 2015. 766 p.
9. Селькин В.П., Копылов С.В. Влияние армирования углеродными волокнами на механические характеристики сополимера тетрафторэтилена и этилена // *Полимерные материалы и технологии*. – 2021, Том 7, №2 – С. 89–93. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-2-89-93>.
10. Селькин В.П. Влияние радиационного модифицирования на механические характеристики композиционных материалов на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом и углеродных волокон // *Полимерные материалы и технологии*. – 2022, Том 8, №2 – С. 44–48. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2022-8-2-44-48>.
11. Селькин В.П., Копылов С.В. Влияние радиационного сшивания на предел текучести армированного углеродными волокнами сополимера тетрафторэтилена с этиленом // *Химия высоких энергий*. – 2022, Том 56, № 5 – С. 414–415. <https://doi.org/10.31857/S0023119322050151>.