

УДК 532.783

М. В. Якемсева, Н. В. Усольцева, А. О. Гаврилова^{1,2}, Д. М. Васильев²

**ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА
ПОЛИМЕР – МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**PHYSICAL PROPERTIES OF MULTIWALL CARBON
NANOTUBES – POLYMER COMPOSITE**

Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: m_yakemseva@yahoo.com

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7

²Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов
и искусственной кожи технического назначения
153020 Иваново, ул. 12-я Сосневская, д. 5

В работе исследуется влияние диспергированных многостенных углеродных нанотрубок на эксплуатационные свойства полиэтилена высокого давления. Проанализированы важные для практического применения физические и физико-механические параметры.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, полиэтилен высокого давления, прочность и относительное удлинение при разрыве, электрическое поверхностное сопротивление, истираемость и кислородный индекс.

The influence of multiwall carbon nanotube dispersion on exploitation properties of dispersion medium – high-pressure polyethylene is investigated in this work. Important for practical application physical and physical-mechanical data are analyzed.

Key words: multiwall carbon nanotubes, high-pressure polyethylene, tensile strength, elongation at break, electrical surface resistance, abrasability and oxygen index.

Введение

Необходимым условием для успешного развития полимерной промышленности в настоящее время является повышение надежности изготавливаемых материалов. Создание новых высокоэффективных композитов и внедрение технологий их получения – устойчивые направления в этой области исследования. Для улучшения эксплуатационных характеристик полимеров в последние годы всё чаще используют их армирование наноструктурными наполнителями: нанотрубками, наноглинами, наночастицами, нановолокнами, нанопластинами и нанонитями [1 – 3]. Актуальными модификаторами для полиолефинов, по мнению многих авторов, являются наноглины [4 – 6]. Однако, несмотря на их кажущийся успех, перспективное коммерческое применение полимерных пленок в большей степени обусловлено улучшением электропроводных свойств материала. В связи с этим применение многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) как наполнителя для полимера является шагом в направлении создания материалов нового

поколения с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Помимо электрических свойств [7], полимерные материалы с МУНТ представляют интерес с точки зрения их физико-механических характеристик [8], адгезионной прочности [9], антистатических свойств [10], теплопроводности, теплостойкости [11], износостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных рабочих сред и температурного диапазона применения материала.

Одними из основных показателей долговечности изготавливаемого материала являются прочность и относительное удлинение образца при разрыве, истираемость, электрическое поверхностное сопротивление и кислородный индекс.

Целью работы стало изучение влияния диспергированных МУНТ на технологические и эксплуатационные свойства полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

Полиэтилен высокого давления марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77), используемый в качестве полимерной матрицы, был произведен ОАО «Казаньоргсинтез» полимеризацией этилена при высоком давлении в трубчатых реакторах и реакторах с перемешивающим устройством с применением инициаторов радикального типа.

В качестве активного сенсibilизатора использовался углеродный материал «Таунит-М» (чистота > 98 %), предоставленный ООО «Нанотехцентр» (Россия, Тамбов). «Таунит-М» представляет собой многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) длиной порядка 2 мкм с наружным диаметром 8 – 15 нм, внутренним – 4 – 8 нм, удельной поверхностью ~ 300 м²/г, полученные путем газового химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов (рис. 1).

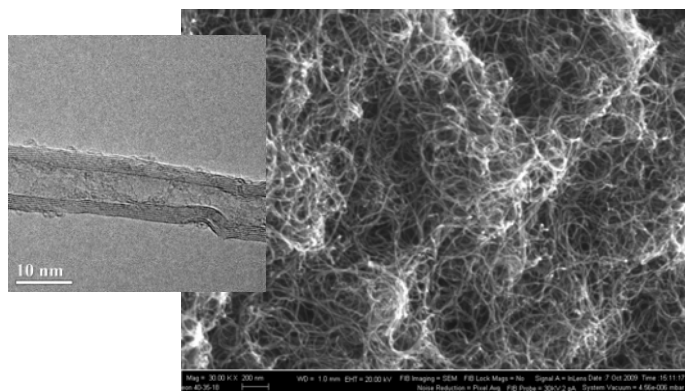


Рис. 1. Микрофотография УНМ «Таунит-М» [12]

Композиции из полиэтилена и МУНТ были приготовлены путем вальцевания до получения однородного по структуре и цвету полотна, из которого затем прессовали пластины для физико-механических испытаний при $t = 150$ °С и давлении 10 МПа в течение 4 минут с последующим охлаждением в прессе.

Полученные образцы толщиной $0,4 \pm 0,02$ мм подвергались светотепловому старению в рабочей камере при температуре 50 ± 5 °С согласно ГОСТ 8979-75. Материалы помещали под ртутно-кварцевый облучатель ДРТ-400 на 24, 48, 72 и 100 часов.

Исходные и состаренные полимерные пленки были испытаны согласно ГОСТ 14236-81 на такие физико-механические показатели, как прочность при разрыве (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%).

Стандартные образцы размером 100×10 мм зажимали в разрывной машине РМИ-250, определяли нагрузку, при которой происходит разрыв образца F_i и приращение длины рабочего участка образцов, измеренное в момент его разрыва Δl_i .

Определение механической стойкости материала к истиранию проводили на приборе ИКИ-М согласно ГОСТ 8975-75, используя шлифовальную тканевую шкурку (ГОСТ 5009-82) и груз массой 0,5 кг при числе оборотов за время проведения испытания равном 1000.

Зависимость показателя электрического удельного поверхностного сопротивления, характеризующего способность материала к рассеянию электростатических зарядов, для специально подготовленных полимерных образцов определяли на приборе системы ВНИИПХВ марки ИЭСТП-1 согласно ГОСТ 19616-74.

Для сравнительной оценки горючести полимерных пленок в определенных контролируемых условиях применяли метод определения кислородного индекса согласно ГОСТ 12.1.044-89. Метод заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху.

Обсуждение результатов

Данные по физико-механическим характеристикам пленок с МУНТ обобщены в табл. 1. В случае, когда концентрация углеродного наполнителя выше 0,005 вес. % наблюдается некоторое ухудшение показателей, что может быть связано либо с наличием посторонних включений, способствующих образованию концентрационных напряжений, по которым происходит разрушение образца, либо с агломерацией МУНТ – что более вероятно. Установлено, что 0,005 вес. % МУНТ является оптимальным концентрационным значением, обеспечивающим как повышение прочности при разрыве нанокompозита, так и увеличение ~ в 2 раза относительного удлинения образцов после старения.

Таблица 1

Физико-механические показатели исходных и подвергнутых старению полиэтиленовых образцов

№	Содержание МУНТ, вес. %	0 часов		24 часа		48 часов		72 часа		100 часов	
		σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
0	0	12,07	460	8,89	330	8,57	120	10,4	60	9,26	60
1	0,003	12,73	460	10,0	440	9,32	200	10,83	60	9,7	110
2	0,005	12,59	450	12,0	460	10,32	430	10,33	60	9,52	170
3	0,007	10,52	450	10,0	440	8,78	70	9,09	70	8,4	40
4	0,01	11,43	450	8,08	300	9,6	70	8,36	150	10,0	130

Определение истираемости нанокompозита представляет также большой интерес с точки зрения изучения прочностных свойств полиэтилена. По величине истираемости материала оценивают его износостойкость. В результате исследований было определено отношение потери массы образца к работе трения, затраченной на истирание образца шлифовальной шкуркой при заданном давлении, равномерно распределенном по площади контакта (табл. 2).

Таблица 2

Результаты испытаний на истираемость полиэтиленовых композитов

Содержание МУНТ, вес. %	Потеря массы, г	Показание динамометра, кг·с	Работа трения, кВт·ч	Истираемость, г/Вт·ч
0	0,02	90	0,0909	209,0209
0,003	0,02	92	0,09292	204,477
0,005	0,018	90	0,0909	188,1188
0,007	0,01	85	0,08585	110,6581
0,01	0,01	95	0,09595	99,0099
0,02	0,01	100	0,101	94,05941

Установлено, что введение уже 0,01 вес. % МУНТ приводит к снижению истирания в 2 раза, а значит к увеличению износостойкости нанокompозита по сравнению с покрытием из чистого полимера. При этом снижается коэффициент трения покрытия, что свидетельствует о повышении механической стойкости материала, что немало важно, когда речь идет о внутреннем покрытии, к примеру, для внутривидеопроводов.

Таким образом, полученные композиционные материалы на основе полиэтилена и МУНТ, характеризующиеся пониженной истираемостью, способны удовлетворить самые высокие требования, связанные с условиями эксплуатации изделий и обеспечить себе широкое применение.

Электропроводность и антистатические свойства относятся к специальным требованиям, предъявляемым к полимерным материалам. Электропроводность является обратной величиной электрического сопротивления, которое зависит от объема и от поверхности образца полимера. Исследование электропроводности нанокompозитов (табл. 3) показало, что введение уже 0,003 вес. % МУНТ приводит к снижению удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок на один порядок и соответственно к увеличению проводимости нанокompозита. Материалы, имеющие пониженное удельное сопротивление, а значит обладающие антистатическими свойствами, могут использоваться там, где недопустимо накопление статического электричества, которое повышает опасность выхода из строя технологического оборудования.

Таблица 3

Значение удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок

№	Содержание МУНТ, вес. %	Значение ρ_s , Ом
0	0	$0,7 \cdot 10^{14}$
1	0,003	$1,9 \cdot 10^{13}$
2	0,005	$1,3 \cdot 10^{13}$
3	0,007	$1,3 \cdot 10^{13}$
4	0,01	$1,3 \cdot 10^{13}$
5	0,02	$1,1 \cdot 10^{13}$

Как правило, к современным полимерным материалам помимо улучшенных физико-механических и электрических свойств, предъявляют требования по снижению горючести. Это побудило нас исследовать МУНТ как антипирены, т. е. компоненты, позволяющие обеспечивать огнезащиту материала.

Состав атмосферы, при котором происходит горение, оценивают минимальной концентрацией кислорода, достаточной для поддержания горения подожженного образца материала. Этот показатель называется кислородным индексом (КИ) и имеет для различных полимеров значения от 15 до 95. Увеличение КИ характеризует огнестойкость материала.

Кислородный индекс образцов рассчитывали по формуле:

$$\hat{E}E = \frac{V_k}{V_k + V_a} \cdot 100\%,$$

где V_k и V_a – объемные расходы кислорода и азота, соответственно, $\text{см}^3/\text{с}$.

Согласно исследованиям горючести полиэтиленового композита, кислородный индекс всех изученных пленок равен 21, что соответствует процентному содержанию кислорода в атмосфере воздуха. Данный материал будет медленно поддерживать горение на воздухе. Введение концентраций МУНТ в количестве менее или равным 0,02 вес. % не способствует снижению горючести композита. Вероятно, при таких невысоких концентрациях наполнителя при термодеструкции не происходит коксообразования полимера. Предполагается, что для использования МУНТ в качестве антипиренов, необходимы более высокие концентрации наполнителя.

Заключение

Анализируя рассмотренные в работе физические показатели полиэтиленовых образцов с МУНТ, можно отметить следующее:

- Установлено, что 0,005 вес. % МУНТ является оптимальным концентрационным значением, обеспечивающим как повышение прочности при разрыве нанокомпозита, так и увеличение \sim в 2 раза относительного удлинения образцов после старения.
- Введение уже 0,01 вес. % МУНТ приводит к снижению истирания образца в 2 раза, что свидетельствует об увеличении износостойкости нанокомпозита по сравнению с покрытием из чистого полимера.
- Исследование электрических свойств нанокомпозитов показало, что введение 0,003 вес. % МУНТ приводит к снижению удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок на один порядок, что свидетельствует об увеличении проводимости материала.
- Введение МУНТ в количестве менее или равном 0,02 вес. % не способствует снижению горючести композита. Вероятно, при таких невысоких долях наполнителя при термодеструкции не происходит коксообразования полимера.

Таким образом, полученные композиционные материалы на основе полиэтилена и МУНТ, характеризуемые пониженной истираемостью и обладающие антистатическими свойствами, способны удовлетворить самые высокие требования, связанные с условиями эксплуатации изделий и обеспечить себе широкое применение.

Список использованной литературы

1. *Marquis D. M., Guillaume E., Chivas-Joly C.* Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods. InTech. 2011. P. 261 – 284.
2. *Schmidt G., Malwitz M. M.* // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 8. Issue 1. P. 103 – 108.
3. *Harris P. J. F.* // International Materials Reviews. 2004. Vol. 49. № 1. P. 31 – 43.
4. *Awad W. H., Beyer G., Benderly D. et al.* // Polymer. 2009. Vol. 50. Issue 8. P. 1857 – 1867.
5. *Olewnik E., Garman K., Czerwinski W.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 101. P. 323 – 329.
6. *Patel H. A., Somani R. S., Bajaj H. C., Jasra R. V.* // Bulletin of Materials Science. 2006. Vol. 29. № 2. P. 133 – 145.
7. *Aguilar J. O., Bautista-Quijano J. R., Avilés F.* // eXPRESS Polymer Letters. 2010. Vol. 4. № 5. P. 292 – 299.
8. *Park S. H., Bandaru P. R.* // Polymer. 2010. Vol. 51. P. 5071 – 5077.
9. *Sahoo N. G., Rana S., Cho J. W., Li L., Chan S. H.* // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. P. 837 – 867.
10. *Xingping Z., Xiaolin X., Fandi Z.* // Key Engineering Materials. 2006. Vol. 312. P. 223 – 228.
11. *Bonnet P., Sireude D., Garnier B., Chauvet O.* // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 91. P. 201910-1 – 201910-3.
12. <http://www.nanotc.ru>

Поступила в редакцию 13.12.2011 г.