

СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Н. Ф. Майникова¹, А. В. Гришин¹, А. Ю. Яرمىзина¹,
Т. П. Кравченко², Д. Ю. Шитов²

*Кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» (1),
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; teplotehnika@nnp.tstu.ru;
кафедра «Технология переработки пластических масс» (2),
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия*

Ключевые слова: измерительная система; полипропилен; углеродные нановолокна; углеродные нанотрубки; теплопроводность.

Аннотация: Приведены результаты исследований температурных зависимостей теплопроводности на образцах полимерных композиционных материалов, в качестве матрицы которых использован полипропилен, а в качестве наполнителей – углеродные нанотрубки и нановолокна. Исследования проводили с применением измерительной системы.

За последнее время в различных лабораториях получены нанокompозиты на основе ряда полимеров и углеродных наполнителей: нанотрубок (УНТ), нановолокон (УНВ), частиц графена [1].

Значительный интерес к подобным композитам вызван стремлением получить материалы, которые сочетали бы низкую себестоимость и комплекс свойств, превосходящих свойства исходных полимеров. Наиболее важными для композитов на основе крупнотоннажных полимеров являются механические свойства, обеспечивающие их работоспособность в условиях эксплуатации изделий. Углеродные нанонаполнители (УНТ, УНВ) предоставляют широкие возможности регулирования свойств веществ без существенного изменения их состава за счет проявления размерных эффектов [1, 2].

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее доступных полимеров, применяемых в технике, и выдерживает конкуренцию с рядом других полимеров, так как обладает высокой термостойкостью, низким водопоглощением и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Известны работы, где детально исследуются свойства композита, представляющего собой ПП с добавлением УНТ и УНВ. Выявлено, что наполнение ПП углеродными нанонаполнителями позволяет значительно повысить ударную вязкость, прочности при разрыве σ_p и изгибе $\sigma_{изг}$ с сохранением высокого показателя текучести расплава (ПТР). Для углеродных нановолокон оптимальной концентрацией наполнителя в ПП является – 1 масс. %. Оптимальная степень наполнения полипропилена УНТ (с достижением близких показателей) составляет 0,1 масс. %. При указанных значениях кривые зависимостей прочностных показателей ПП от концентрации УНТ и УНВ в композитах проходят через максимумы [2, 3].

При проведении исследований использовали ПП марки 01030, отечественное углеродное нановолокно с диаметром в пределах 15...20 нм, полученное в лабораторном реакторе на катализаторе Ni/MgO в соотношении 1:1. Углеродные нанотрубки получены на катализаторе C+Mo/MgO с удельной поверхностью 1308 м²/г и содержанием катализатора 0,5 масс. % и [4].

Углеродные нанотрубки и нановолокна вводились в расплав ПП. Данный метод получения углепластиков предпочтителен, так как наиболее удобен для современной промышленности. Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере со смесительными секциями при температуре 170...200 °С. Изготовление образцов проводилось на литьевой машине KuASY 195/32-I при температуре 190...230 °С. Метод позволяет получать нанокомпозиты широкому кругу производителей, что делает его перспективным. Для регулирования взаимодействия и улучшения совместимости ПП с УНТ и УНВ применяли олигооксипропиленгликоль. Предварительно компаундирование компонентов осуществляли в смесителе с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ-91 [2, 3].

Влияние УНВ (по сравнению с УНТ) на свойства ПП проявляется в большей степени следующим образом: прочность при изгибе увеличивается на 25 %. Определение абразивного износа исходного и наполненного ПП показало, что для исходного ПП потеря массы образца составляет 15 %, а при введении в него УНТ – 9 %, УНВ – 8 %. Данные результаты свидетельствуют об улучшении антифрикционных свойств полученных композитов по сравнению с исходным ПП.

Теплостойкость по Вика ПП при наполнении УНВ возрастает в диапазоне 103...106 °С. Повышение теплостойкости нанокомпозитов возможно связано со структурными изменениями на поверхности образцов. Проведенные исследования термостойкости методом термогравиметрии показали, что значения температуры начала потери массы (5 %) композитов с УНВ несколько выше, чем для исходного ПП. Температура потери 50 % массы возрастает при введении УНВ до 390 °С.

Ход кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), наполненных нанодобавками ПП, носит сложный характер, наблюдается смещение основного пика в область больших значений температуры [5]. Следовательно, процессы изменения массы протекают при более высоких значениях температуры, что свидетельствует о повышении термостойкости данного композита. Основные структурные параметры ПП во многом определяют влияние на его свойства и переработку (табл. 1). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано, что кристаллическая структура ПП в присутствии небольшого количества нанодобавок формируется при температурах более высоких, чем у исходного ПП. Температура кристаллизации расплавов $T_{кр}$ возрастает с 119 для исходного ПП для композиций с УНВ до 122 °С и УНТ до 124 °С. По данным значений энтальпий плавления рассчитаны степени кристалличности α композиций ПП, которые свидетельствуют о том, что введение нанодобавок повышают степень кристалличности и температуру кристаллизации (табл. 2).

Повышение температуры кристаллизации, возможно, приводит к образованию плотной однородной мелкокристаллической структуры, а также уменьшению дефектов за счет более раннего начала процесса кристаллизации полимера. Введение малых количеств нанодобавок существенно влияет на степень кристалличности. Это может быть связано с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности наполнителя, участвует в кристаллизации, а нанодобавки являются центрами зародышеобразования.

Кроме того меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности ПП. При этом температура плавления $T_{пл}$ композиций практически не меняется.

Таблица 1

Свойства наполненного полипропилена

Состав композиции	ПТР, г/10 мин	$\sigma_{изг}$, МПа	A^* , кДж/м ²	σ_p , МПа	Усадка, %
ПП	2,8	37	70	40	1,7
ПП + 1 масс. % УНВ	3,0	45	85	48	1,73
ПП + 0,1 масс. % УНТ	2,9	36	67	45	2,03

* – ударная вязкость композиций на основе ПП после выдержки при 30 °С в течение семи суток.

Таблица 2

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии модифицированного полипропилена

Состав композиции	$T_{пл}$, °С	$T_{пик пл}$, °С	Энтальпия ΔH , Дж/г	$T_{кр}$, °С	α , %
ПП	155	171	90	119	75
ПП + 1 масс. % УНВ	156	170	92	122	80
ПП + 0,1 масс. % УНТ	156	167	91	124	78

Температурные зависимости теплопроводности материалов получены с применением измерительной системы (ИС), позволяющей в одном краткосрочном эксперименте определять теплопроводность материалов через интервалы времени, определяемые программно.

Использован метод динамического λ -калориметра. Сигналы с термопар подаются на входы аналого-цифровой платы PSI-1202Н.

Термостатирование адиабатической оболочки реализуется программным обеспечением ИС через выходные каналы платы. Напряжение питания основного электрического нагревателя измерительной ячейки (ИЯ) обеспечивает соблюдение условий установившегося теплового режима второго рода при разогреве образца. Измерительная ячейка состоит из адиабатной оболочки, основания, тепломера и стержня, между которыми устанавливается испытуемый образец. Чувствительными элементами ИС являются термопары. Холодные спаи термопар соединены с входами блока холодных спаев и термостатированы. Компенсация температуры холодных спаев проводится программным обеспечением ИС. В целях защиты элементов ИЯ от перегрева в состав включен блок аппаратной защиты и коммутации, который реализует алгоритм коммутации посредством релейной части и управляет силовым реле, подключающим блок к сети [5, 6].

Зависимости теплопроводности исходного ПП и композита с наполнителями УНТ (0,1 масс. %) и УНВ (1 масс. %) от температуры представлены на рис. 1.

Известно, что введение наполнителей в полимер влияет на теплопроводность, причем численное значение теплопроводности λ материала будет определяться количеством введенной добавки и характером ее взаимодействия с полимерной фазой.

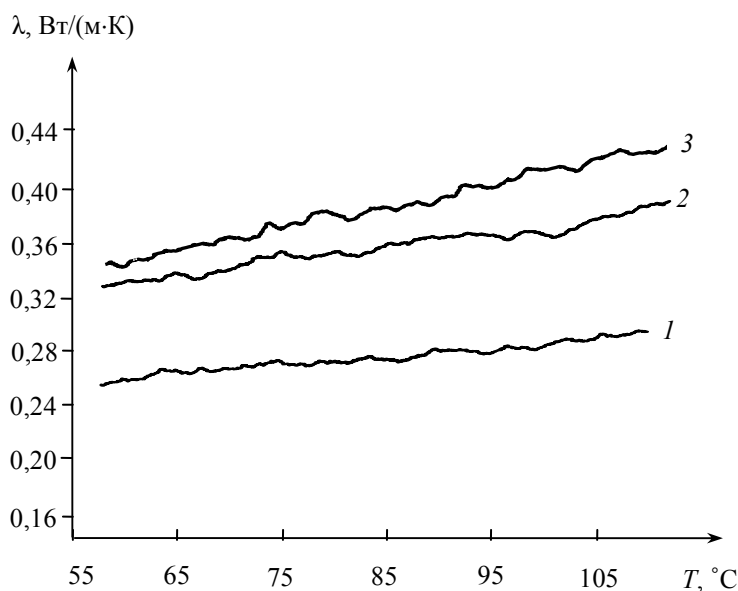


Рис. 1. Изменение теплопроводности от температуры:

1 – полипропилен; 2 – композита с 0,1 масс. % УНТ; 3 – композита с 1 масс. % УНВ

Введение в ПП углеродных нанонаполнителей несколько повышает теплопроводность материала во всем исследуемом интервале значений температуры, фактически не меняя характера зависимости.

Обобщая вышеизложенное, можно сказать, что, несмотря на высокую теплопроводность отдельных УНТ и УНВ, теплопроводность композитов, содержащих 0,1 масс. % УНТ или 1 масс. % УНВ, повышается не очень существенно. Причиной этого могут быть: способность нанонаполнителей поглощать газообразные и жидкие вещества; неравномерное распределение наполнителей в полимерной матрице.

Таким образом, задача создания методов распределения углеродных нанонаполнителей в ПП в настоящее время остается актуальной. Применение, например, ультразвуковой обработки существенно улучшает диспергирование УНТ и УНВ в полимерной матрице.

Следует учитывать также, что степень однородности ПП, содержащего УНТ или УНВ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты и агрегаты, содержащие УНВ или УНТ. Свойства наполненных материалов могут быть также усилены за счет применения дополнительных манипуляций с углеродными нанонаполнителями.

Список литературы

1. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М. : Техносфера, 2011. – 688 с.
2. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями / Д. Ю. Шитов [и др.] // Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29 – 32.
3. Нанокомпозиты на основе полиолефинов / Д. Ю. Шитов [и др.] // Пластические массы. – 2015. – № 3-4. – С. 9 – 13.

4. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 12 – 20.

5. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков / Н. Ф. Майникова [и др.] // Пластические массы. – 2014. – № 9-10. – С. 35 – 37.

6. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / С. В. Балашов [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 35 – 43.

Properties of Polypropylene Modified by Carbon Nanofillers

N. F. Maynikova¹, A. V. Grishin¹, A. Yu. Yarmizina¹,
T. P. Kravchenko², D. Yu. Shitov²

*Department of Energy Supply of Enterprises and Heat Engineering,
TSTU (1), Tambov, Russia;*

*Department of Technology of Plastic Masses Treatment,
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (2),
Moscow, Russia; teplotehnika@nnn.tstu.ru*

Keywords: carbon nanofibers; carbon nanotubes; measuring system; polypropylene; thermal conductivity.

Abstract: The results of studies of the temperature dependences of thermal conductivity on samples of polymer composite materials with polypropylene used as a matrix and carbon nanotubes and nanofibers used as fillers. The studies were carried out using a measuring system.

References

1. Yu-Ving May, Zhong-Zhen Yu *Polimernyye nanokompozity* [Polymer nanocomposites], Moscow: Tekhnosfera, 2011, 688 p. (In Russ.)

2. Shitov D.Yu., Kravchenko T.P., Osipchik V.S., Rakov E.G. [Composite materials based on polypropylene with carbon fillers], *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2013, no. 3, pp. 29-32. (In Russ.)

3. Shitov D.Yu., Kravchenko T.P., Budnitskiy Yu.M., Ney Zo Lin, Osipchik V.S. [Nanocomposites based on polyolefins], *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2015, no. 3-4, pp. 9-13. (In Russ.)

4. Rakov E.G. [Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2004, vol. XLVIII, no. 5, pp. 12-20. (In Russ.)

5. Maynikova N.F., Nikulin S.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Kladovshchikova O.I., Nguyen Le Khoang, Kostromina N.V. [Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon plastics], *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2014, no. 9-10, pp. 35-37. (In Russ.)

6. Balashov S.V., Zhukov N.P., Lyashkov V.I., Maynikova N.F., Orlov V.V. [Measuring-computational system for the study of temperature dependences of thermal conductivity and heat capacity of materials], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 35-43. (In Russ., abstract in Eng.)

Eigenschaften von durch Kohlenstofffüllmasse modifiziertem Polypropylen

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Forschung der thermischen Abhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit an Proben der Polymerverbundwerkstoffe angeführt, als deren Matrix Polypropylen verwendet wird, als Füllstoffe – Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Nanofaser. Untersuchungen wurden mit der Anwendung des Messsystems durchgeführt.

Propriétés du polypropylène modifié par nanoremplisseurs de carbone

Résumé: Sont cités les résultats de la recherche des les contraintes de température de la conductivité thermique sur les échantillons des matériaux composites polymères dont la matrice est utilisée en polypropylène, en qualité de remplisseurs – nanotubes de carbone et nanofibres. Des études ont été réalisées à l'aide d'un système de mesure.

Авторы: *Майникова Нина Филипповна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»; *Гришин Александр Витальевич* – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»; *Ярмизина Анастасия Юрьевна* – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Кравченко Татьяна Петровна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Технология переработки пластических масс»; *Шитов Дмитрий Юрьевич* – аспирант кафедры «Технология переработки пластических масс», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия.

Рецензент: *Глинкин Евгений Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Биомедицинская техника», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.