

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОВОЛОКОН

Наиболее перспективной областью коммерческого использования нанокompозитов на основе полиолефинов и углеродных наночастиц является производство легковесных и прочных материалов и изделий для ряда отраслей. Сегодня полиолефиновые нанокompозитные материалы активно использует компания General Motors – это приблизительно 250 тыс. кг изделий на их основе ежегодно. Неуклонно растет и потребление полимерных наноматериалов на базе полиолефинов и углеродных наноструктур (УНС).

Чаще всего полимерные композиционные материалы с УНС в качестве наполнителя представляют интерес с точки зрения их электропроводящих свойств, однако не менее важны физико-механические и эксплуатационные свойства (износо-, масло-, бензостойкость и др.). Большой интерес представляет также повышение тепло- и температуростойкости изделий из таких нанокompозитов, их газо- и воздухонепроницаемость, что важно при производстве труб, емкостей и других подобных изделий.

В качестве полимерной матрицы обычно используются такие полиолефины, как полиэтилен, полипропилен, а также их смеси и сополимеры. Такой выбор обусловлен дешевизной и многотоннажностью их производства. Углеродные наночастицы и нановолокна обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и считаются идеальным армирующим материалом для полимеров. В качестве углеродного наполнителя для получения полимерных нанокompозитов целесообразно ориентироваться на углеродные наноструктуры, синтезированные из газовой фазы при каталитическом пиролизе углеводородов.

Углеродные наноматериалы, наиболее перспективные для использования в качестве наполнителя полиолефинов, представлены в табл.1.

К наиболее перспективным методам получения полимерных нанокompозитов относятся:

- синтез нанокompозитов in-situ при полимеризации матрицы на катализаторах, нанесенных на углеродный наноматериал (в этом случае углеродные наноструктуры играют роль и носителя катализатора полимеризации, и нанонаполнителя);
- синтез нанокompозитов при интенсивном перемешивании модифицированных либо немодифицированных наночастиц углерода в расплаве или растворе полимера;
- получение нанокompозитов в смешанных полимерных матрицах при перемешивании полярного и неполярного полимеров.

Необходимым условием получения наилучших свойств углеродных наноматериалов в полимерном композите является достижение максимальной степени диспергирования наполнителя и его оптимальная ориентация в матрице полимера,

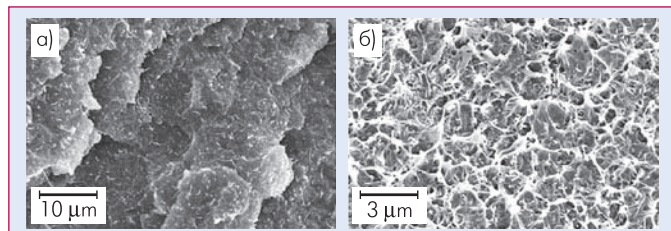


Рис.1 Микрофотография (SEM) композитов на основе полиэтилена низкого давления и 2,5 масс.% МУНТ [2]

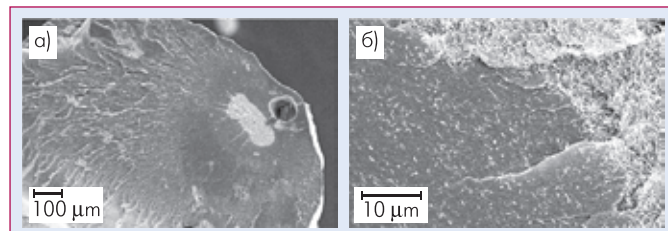


Рис.2 Микрофотография (SEM) композитов на основе полиэтилена высокого давления и 2,5 масс.% МУНТ [2]

Таблица 1. Углеродные наноматериалы [1]

Тип материала	Особенности
Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ)	Синтезируют методом CVD (chemical vapor deposition). Типичный диаметр – 1,4 нм (0,3–2,0 нм), длина – порядка 200 нм. Средняя стоимость очищенного от катализатора материала – 500 долл./г (Carbon Nanotechnologies, Inc). Материал имеет превосходные механические и электрохимические свойства, однако высокую степень наполнения этим исходным полимером достичь трудно
Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ)	Синтезируют методом CVD. Имеют диаметр частиц 10–50 нм и длину 1–50 мкм. Средняя стоимость – 150 долл./г (First Nano, Inc, NanoLab). Материал имеет превосходные электрохимические параметры, но по свойствам значительно уступает ОУНТ. Вместе с тем легче перерабатывается (смешивается с полимерной матрицей)
Углеродные нановолокна (УНВ)	Материал имеет средние электрохимические свойства. Представляет собой множество концентрически вложенных друг в друга углеродных трубок со слоями, образующими угол порядка 20° с продольной осью волокна. Представляет собой многослойные углеродные нанотрубки больших размеров: диаметр=60–150 нм, длина=50–100 мкм. Стоимость УНВ – порядка 2,50 долл./г. Ввиду больших геометрических размеров легко смешивается с полимерной матрицей

что возможно при применении углеродных нановолокон с соотношением геометрических размеров (фактором формы), превышающим 100.

Образцы с ориентированными углеродными нановолокнами показывают значительное (до четырех раз) увеличение прочности композита при незначительном снижении пластичности. Сложность достижения гомогенного распределения наполнителя в матрице полимера возрастает многократно с уменьшением размеров его частиц. Это связано с тем, что с уменьшением размера частиц резко возрастает их общая удельная поверхность, увеличивается их количество при одинаковом объемном содержании, уменьшается расстояние между частицами наполнителя в матрице и в целом возрастает их способность к образованию агломератов.

Степень дисперсности наноструктур можно увеличить, используя интенсивное перемешивание, ультразвуковую обработку, химическую и физическую модификации поверхности углеродных наночастиц или комбинации перечисленных методов.

В статье проанализированы наиболее перспективные методы изготовления нанокомпозитов. Обычно перед стадией окончательного создания структуры композита и формования готового изделия компоненты смешивают в специальных смесителях (смешивание в расплаве) или в растворе полимера (растворное смешивание). Для этого используют смесители различных типов: планетарные, дисковые, роторные и шнековые. Высокая характеристическая вязкость полиолефинов обеспечивает двойное преимущество: во-первых, она способствует увеличению сдвиговых напряжений, которые приводят к разрушению углеродных кластеров; во-вторых, высоковязкая среда с низкой молекулярной подвижностью препятствует повторной агрегации углеродных нанонаполнителей.

Гомогенному распределению наночастиц в полимерной матрице способствует повышение адгезии между компонентами композиционного материала. Для преодоления низкого сродства к полимеру в ряде случаев проводится модификация поверхности УНС. С этой целью применяются способы ковалентной и нековалентной функционализации, например, покрытие УНС слоем полимера или силикагеля, адсорбция ПАВ, окисление и т.д.

О возможности получения гомогенных смесей на основе полиолефинов и УНС свидетельствуют результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM), представленные на рис.1 и 2, где показано влияние типа полимерной основы на морфологию получаемых композитов.

При использовании полиэтилена низкого давления (см. рис.1), в отличие от полиэтилена высокого давления (см. рис.2), происходит хорошее диспергирование углеродных наночастиц в матрице полиэтилена, т.е. образование их трехмерной сетки.

Отмечено, что при гомогенном распределении УНС в полимерной матрице достигается значительное улучшение физико-механических свойств (табл.2).



Таблица 2. Механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композита на его основе [3]

Материал	Модуль Юнга (Е), МПа	Предел текучести (σ_t), МПа
1 масс.% МУНТ/СВМПЭ*	1352,3±40,7	12,38±0,84
СВМПЭ	977,4±16,2	8,27±0,25

* Сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

Наряду с механическим усилением полиолефинового композитного материала (ПКМ) большой интерес представляет создание функциональных нанокompозитов с уникальными физическими свойствами, такими как высокая тепло- и/или электропроводимость. В литературе сообщается о пороговых значениях перколяции от 0,06–0,5 масс.% для МУНТ в ПВА (поливинилацетат) [4] и ПММА (полиметилметакрилат) [5] до 1,2–5,0 масс.% МУНТ в ПЭ (полиэтилен) [6].

Электрические свойства нанокompозитов зависят от способов обработки поверхности нанонаполнителя [7]. Окисление, в отличие от высокотемпературной графитизации, приводит к увеличению порога перколяции и снижению максимальной проводимости.

Эти свойства зависят также от проводимости наполнителя, степени его диспергирования и ориентации. Таким образом окисление способствует взаимодействию между углеродным нанонаполнителем и полимером, увеличивая сопротивление контакта, тогда как графитизация уменьшает взаимодействия полимера и улучшает проводимость самого наполнителя. Теплопроводность термопластических ПКМ, наполненных углеродными нановолокнами, в отличие от электропроводности не показывает скачкообразного изменения даже при высоких объемных содержаниях наполнителя. Наблюдается линейное увеличение теплопроводности, хотя в целом оно зависит от степени ориентации наполнителя, что вполне согласуется с данными, полученными для коротких углеродных волокон [8].

Таким образом, в статье рассмотрены перспективные области коммерческого использования, свойства и методы получения

полимерных нанокompозитов с УНС. Основные задачи, которые необходимо решить при создании нанокompозитов на основе полиолефинов и углеродных наночастиц или нановолокон, – достижение максимальной степени диспергирования УНС и их ориентация в матрице полимера. При разработке технологии получения полимерных нанокompозитов на основе полиэтилена и углеродных нановолокон рекомендуется ориентироваться на использование нановолокон, синтезируемых из газовой фазы. Такой метод освоен в ООО "Объединенный центр исследований и разработок" и является сегодня наиболее эффективным методом синтеза УНВ с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inpil, Yun Y H, Jay H K: Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. Composites Part B: Engineering 37 382–394, (2006).
2. Valentino O., Sarno M., Rainone N.G. et al. Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene /CNT composites. – Physica E (2008). In Press.
3. Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. – Polymer 44 (2003), p.5643–5654.
4. Kilbride B.E., Coleman J.N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J. Experimental observation of scaling laws for alternating and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. – J. Appl. Phys. 92(7) (2002), p. 4024–4030.
5. Stephan C., Nguyen T.P., Lahr B., Blau W.J., Lefrant S., Chauvet O. Raman spectroscopy and conductivity measurements on polymer-multiwalled carbon nanotubes composites. – J. Mater. Res. 17(2) (2002), p.396–400.
6. Ferrera M. et al. Influence of the electrical field applied during thermal cycling on the conductivity of LLDPE/CNT composites. – Physica E 37 (2007), p.66–71.
7. Finegan I.C., Tibbetts G.G. Electrical conductivity of vapor-grown carbon fiber/thermoplastic composites. – J. Mater. Res. 16(6) (2001), p.1668–1674.
8. Fu S.-Y., Mai Y.-W. Thermal conductivity of misaligned short-fiber-reinforced polymer composites. – J. Appl. Polym. Sci. 88(6) (2003), p.1497–1505.