

УДК 541.123

УПРОЧНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2018 Е.С. Климов¹, М.В. Бузаева¹, И.А. Макарова¹, Е.С. Ваганова¹,
О.А. Давыдова¹, А.Н. Фомин², Д.В. Козлов², Н.А. Бунаков²

¹Ульяновский государственный технический университет

²Ульяновский государственный университет

Статья поступила в редакцию 01.11.2018

Полимеризацией акрилового мономера в присутствии многостенных углеродных нанотрубок, исходных и функционализированных карбоксильными группами, получены новые полимерные композиты с улучшенными механическими характеристиками. Исследована термическая устойчивость композитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, определены температуры стеклования полимеров. Наиболее перспективными для диспергирования углеродных нанотрубок в мономерах являются многостенные углеродные нанотрубки с поверхностью, функционализированной карбоксильными группами. Время диспергирования нанотрубок в мономерах для получения устойчивой системы при ультразвуковой обработке зависит от их процентного содержания в мономере, строения мономера и вязкости среды. Значение предела прочности при растяжении полиметилметакрилата с увеличением концентрации нанотрубок в композите возрастает в 1,8 раза, микротвердости – в 2,1 раза по сравнению с полимером без нанотрубок. Значительное увеличение концентрации нанотрубок приводит к снижению предела прочности.

Ключевые слова: Многостенные углеродные нанотрубки, функционализация поверхности, полимерные композиты, механические свойства

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43-732026/16).

ВВЕДЕНИЕ

Существенным достижением последних лет в производстве композиционных полимерных материалов является введение в них наноразмерных компонентов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ). Углеродные нанотрубки стоят в ряду наиболее перспективных наноматериалов благодаря своим уникальным термическим, электрическим и механическим свойствам, обеспечивающим возможность их применения в различных областях науки и техники [1]. Полимерные нанокомпозиты с включением УНТ успешно конкурируют с лучшими полимерны-

ми материалами по соотношению стоимость - технические характеристики.

Введение небольших добавок УНТ при формировании материала является важным новым средством регулирования физических и химических свойств полимеров. Основными полезными результатами становятся улучшение механических свойств, повышение твердости, термостабильности и других технологических свойств.

В качестве полимерной матрицы обычно используются полиолефины, полиэфиры, эпоксидные смолы [2]. В качестве допирующих добавок для полимеров наиболее перспективны как

Климов Евгений Семенович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология». E-mail: eugen1947@mail.ru

Бузаева Мария Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология».

E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Макарова Ирина Алексеевна, старший преподаватель кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология».

E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

Ваганова Екатерина Сергеевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология». E-mail: katrin_sv@bk.ru

Давыдова Ольга Александровна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология». E-mail: olga1103@inbox.ru

Фомин Александр Николаевич, кандидат технических наук, директор Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, старший научный сотрудник. E-mail: mr.fominan@yandex.ru

Козлов Дмитрий Владимирович, кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории материаловедения Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы.

Бунаков Никита Андреевич, инженер-исследователь лаборатории материаловедения Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы. E-mail: math08@mail.ru

одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные различными методами. Применение углеродных наноструктур, выполняющих роль наполнителя и катализатора полимеризации, позволяет проводить синтез нанокомпозитов как при полимеризации мономеров на поверхности модифицированных углеродных структур, так и нанесением из расплава или раствора полимера. При диспергировании УНТ в полимерную матрицу одним из основных условий является устойчивость дисперсной системы [3, 4].

Целью работы явилось получение полимерных композиционных материалов с улучшенными механическими характеристиками на основе акриловых мономеров и многостенных углеродных нанотрубок.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез многостенных углеродных нанотрубок проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы смесей металлоорганических и углеродсодержащих соединений (метод МOCVD) на разработанной нами экспериментальной установке. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен.

Полученные МУНТ предварительно измельчали в механическом гомогенизаторе до получения мелкодисперсного продукта.

Функционализацию МУНТ прививкой на поверхности полярных групп (гидроксильных -ОН, карбонильных -С=О, карбоксильных -СООН) проводили по методике, описанной в работе [5]. Количество карбоксильных групп составило 4,1 мас. %.

Для получения полимерных стекол использовали метилметакрилат (ММА): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$. Прозрачная жидкость, $d=0,94 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=-48 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=101 \text{ }^\circ\text{C}$; ГОСТ 16756-71, CAS80-62-6.

В качестве термоинициатора реакции полимеризации брали 2,2-динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК). ДАК – бесцветный порошок, растворим в акриловых мономерах. CAS 78-67-1.

Диспергирование МУНТ в жидких средах (вода, растворитель, мономер) проводили с использованием ультразвуковой установки ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц. В жидкость добавляли МУНТ в различных концентрациях, смесь обрабатывали ультразвуком до равномерного распределения твердой фазы в жидкости. За стабильную дисперсную систему принимали смесь, в которой не было разделения МУНТ и жидкости в течение длительного времени. При воздействии ультразвука система разогревается, в связи с чем проводили охлаждение смеси проточной холодной водой или льдом.

Полимерные полиметилметакрилатные

стекла (ПММА) получали введением в матрицу полимера функционализированных МУНТ (ф-МУНТ). В мономер ММА при ультразвуковом воздействии в течение 0,5-1,0 мин диспергировали расчетное количество углеродных нанотрубок, дисперсию добавляли к вязкому раствору, полученному растворением порошка ПММА (3,0 г) в собственном мономере (10 г). При перемешивании вводили 0,5-1,0 мас. % ДАК, смесь заливали между силикатными стеклами и проводили отверждение при 60-70 $^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Полученные пластины толщиной 2 мм подвергали испытаниям на растяжение и микротвердость.

Топологию поверхности МУНТ изучали на сканирующем электронном микроскопе Phenom pro X. Термостабильность композитов исследовали методом термогравиметрического анализа (анализатор TGA/SGTA 851 e). Условия проведения эксперимента: атмосфера – азот (воздух); скорость потока 20 мл/мин; скорость нагрева 8 град/мин; навеска полимерного материала 10 мг. Область стеклования полимерных композитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH DSK 204F1. Атмосфера – азот, скорость нагрева 5 град/мин. За температуру стеклования (T_g) принимали среднюю температуру интервала стеклования. Исследования методом рентгеновского малоуглового рассеяния проводились на приборе Hecus S3-MICRO. Использовалось Cu K_α излучение ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$) с коллиматором Кратки. Испытания образцов полимерного композита на разрушающее напряжение проводили на разрывной машине Instron 3366 согласно ГОСТ 32656-2014, ISO 527-1:2012. Скорость нагружения 0,5 мм/мин. Измерение микротвердости композитов проводили на микротвердомере Qness Q 10M методом Виккерса при нагрузке индентора 0,05 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании нанотрубок в качестве добавок в полимерные матрицы существенное значение имеет размер частиц. В условиях синтеза основная часть МУНТ диаметром 40-80 нм осаждается в средней части изотермической зоны и была использована нами для экспериментальных исследований, в том числе и для функционализации поверхности нанотрубок карбоксильными группами.

Степень дисперсности наноструктур можно увеличить, используя интенсивное перемешивание, ультразвуковую обработку, химическое и физическое модифицирование поверхности углеродных наночастиц или комбинации перечисленных методов. Одним из эффективных способов гомогенизации является ультразву-

ковое диспергирование при котором происходит дробление массива МУНТ на короткие фрагменты. На рис. 1 показаны исходные МУНТ (и-МУНТ) после обработки ультразвуком.

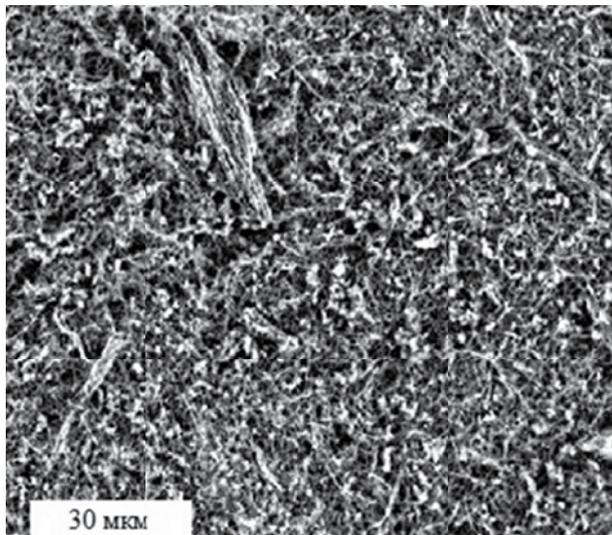


Рис. 1. СЭМ микрофотография МУНТ после ультразвуковой обработки.

Дисперсность МУНТ существенно возрастает при обработке сильными окислительными смесями (функционализация), в результате чего поверхность материала становится микродисперсной, что является одним из основных условий образования устойчивой дисперсной системы при диспергировании МУНТ в матрицу, рис. 2. В то же время возрастает склонность к образованию агломератов, поскольку с уменьшением размеров частиц увеличивается удельная поверхность МУНТ.

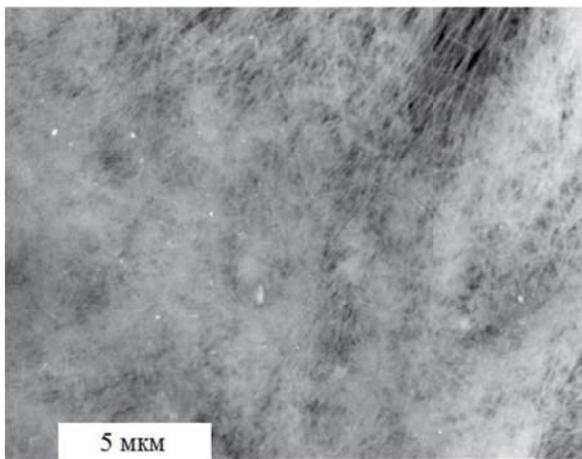


Рис. 2. СЭМ микрофотография поверхности функционализированных МУНТ

Методом рентгеновского малоуглового рассеяния нами исследовано распределение частиц в исходных и функционализированных МУНТ, рис. 3.

Обработка кислотами существенно влияет на объемное распределение структурных обра-

зований МУНТ. Для ф-МУНТ максимум распределения смещается в область меньших значений радиуса инерции ($R_g=240 \text{ \AA}$) по сравнению с и-МУНТ, где $R_g=480 \text{ \AA}$.

Полученные результаты позволяют предположить, что наиболее перспективными для диспергирования углеродных нанотрубок в мономерах являются ф-МУНТ. Время диспергирования МУНТ в мономерах для получения устойчивой системы при ультразвуковой обработке зависит от процентного содержания МУНТ в мономере, строения мономера и вязкости среды. При функционализации поверхность МУНТ становится отрицательно заряженной, что усиливает взаимодействие с полярным мономером. В более вязких средах образуется более устойчивая дисперсная среда. При использовании в качестве мономера ММА время ультразвуковой обработки смеси составляет 0,5-1,0 мин при условии использования раствора ПММА в собственном мономере.

Для полимеризации мономеров в качестве инициаторов применяют фото- и термоиницирующие системы. Фотополимеризация обычно проводится при УФ-облучении ртутными лампами в присутствии инициаторов, распадающихся в ультрафиолетовом диапазоне. При использовании эфира бензоина как инициатора при полимеризации ММА в присутствии МУНТ система перегревается, полимеризация сопровождается окислительной деструкцией и неравномерным распределением полимерных образований в объеме.

Более гладко протекает термополимеризация. В качестве инициатора выбран один из наиболее распространенных – 2,2-динитрил азо-изомасляной кислоты. Его преимущество перед термоинициаторами типа пероксида бензоила и пероксида третичного бутила заключается в более низкой (50-70 °С) температуре распада по сравнению с пероксидами (80-130 °С). Снижение температуры существенно влияет на протекание полимеризации, поскольку при любом типе инициирования выделяются газообразные продукты, мешающие процессу полимеризации. При распаде ДАК образуется молекулярный азот и цианизопропильный радикал $(\text{CH}_2)_2\text{CN}^\cdot$, ведущий процесс полимеризации.

Полученные полимерные композиты с включением ф-МУНТ представляют собой прозрачные, в разной степени окрашенные стекла.

Методом ТГА была изучена окислительная деструкция полимеров. Термическое разложение композитов в атмосфере воздуха начинается выше 200 °С с потерей массы 50 % при 300 °С и 80 % при 350 °С. В атмосфере азота потеря массы 50 % наблюдается при 360 °С и 80 % при 375 °С. Устойчивость композитов с содержанием 0,005 и 0,01 % ф-МУНТ практически одинакова с чистым ПММА (рис. 4).

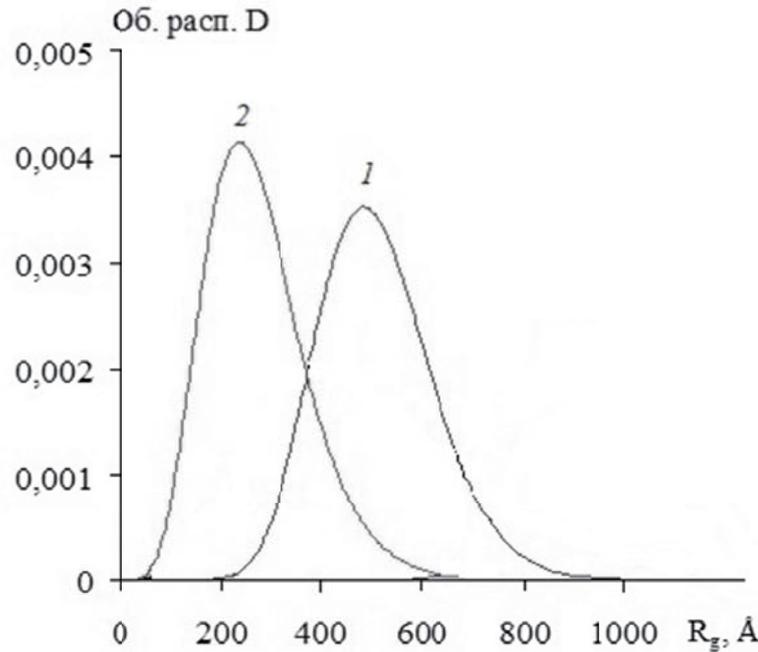


Рис. 3. Объемное распределение структурных образований МУНТ по радиусу инерции R_g :
 1 – исходные нанотрубки; 2 – функционализированные карбоксильными группами;
 $R_g^2 = 3 \cdot R^2 / 5$, где R – радиус рассеивающих образований

Важной характеристикой полимерного материала является температура стеклования (T_g). T_g зависит от многих факторов – молекулярной массы полимера, строения структурных звеньев, наличия добавок. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии нами определены T_g композитов ПММА с ф-МУНТ в области концентраций, где изменения T_g наиболее заметны, рис. 5.

Введение МУНТ изменяет структуру полимера в результате образования связей полимер –

нанотрубки. С введением 0,01 % ф-МУНТ в полимер T_g композита увеличивается с 102,3 (чистый ПММА) до 105,7 °С, что является закономерным, поскольку с увеличением концентрации уменьшается сегментная подвижность сетки полимера. При дальнейшем увеличении концентрации ф-МУНТ начинают выполнять роль наполнителя и полимер представляет собой двухфазную систему, состоящую из «твердой фазы» (около частиц МУНТ) и «мягкой фазы», на которую не распространяется влияние МУНТ. В этом случае

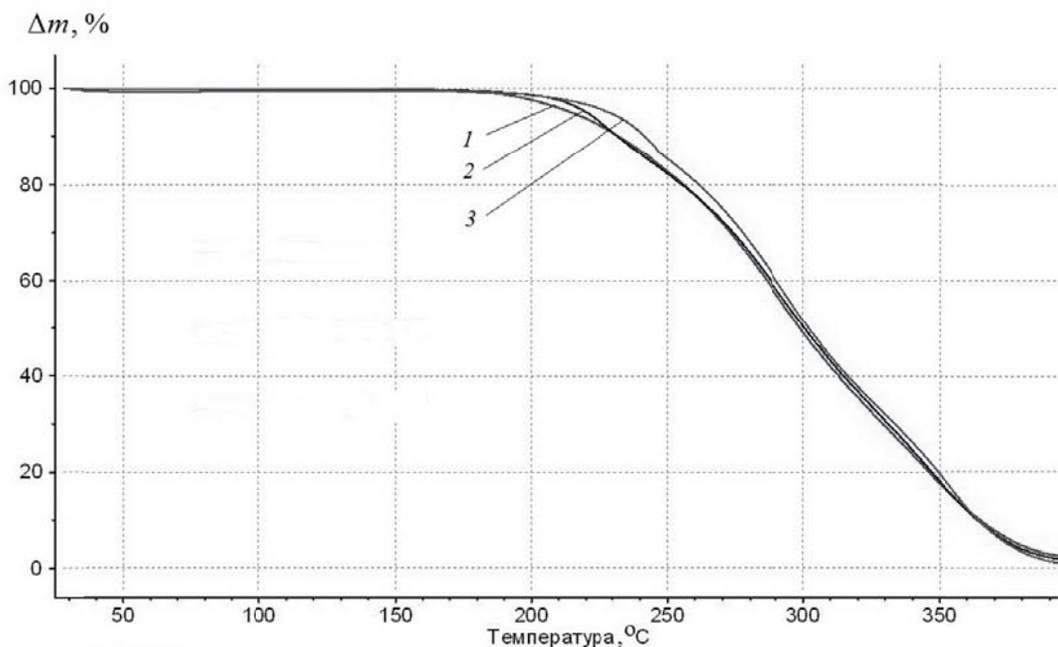


Рис. 4. Термогравиметрические кривые потери массы Δm полимерных композитов с включением МУНТ:
 1 – ПММА без МУНТ; 2 – 0,005; 3 – 0,01 мас. % ф-МУНТ. Атмосфера – воздух

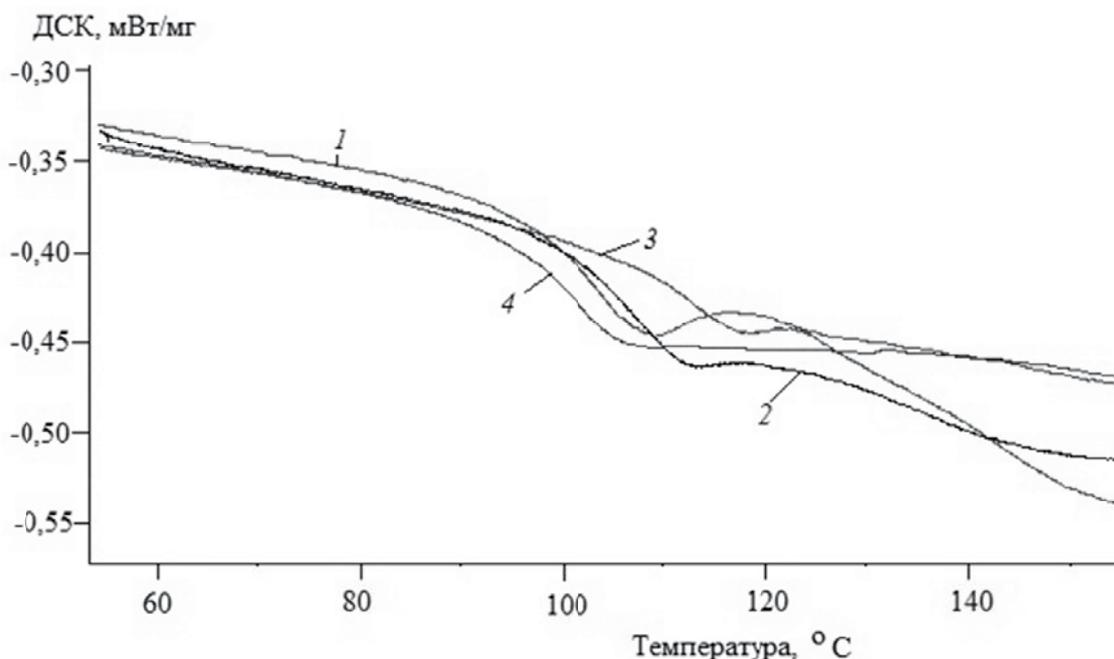


Рис. 5. ДСК – кривые ПММА с включением нанотрубок: 1 – ПММА без МУНТ; 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,10 мас. % ф-МУНТ. Атмосфера – азот

Таблица. Механические свойства композитов ПММА с ф-МУНТ

| Ф-МУНТ, мас.% | 0,00 | 0,05 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Прочность при растяжении (σ_m), МПа | 31,48 | 37,31 | 42,51 | 47,02 | 50,80 | 53,82 | 54,31 | 56,42 | 52,34 | 50,16 |
| Микротвердость, НV | 8,15 | 11,14 | 13,23 | 14,82 | 16,11 | 16,32 | 16,84 | 17,05 | 17,23 | 17,14 |

наблюдаются две температуры стеклования, соответствующие фазам с разной сегментной подвижностью. Этот эффект проявляется при концентрации 0,025 % ф-МУНТ – $T_g = 110,6$ и $138,9$ °C. Дальнейшее увеличение концентрации МУНТ в композите приводит к уменьшению температуры стеклования до $99,5$ °C, поскольку МУНТ начинает играть роль пластификатора и различия в сегментной подвижности сглаживаются.

Введение нанотрубок в матрицу композита существенно улучшает механические свойства полимерных материалов. В частности увеличивается прочность при растяжении, что было показано в работе [5]. Полученные композиты на основе ПММА и ф-МУНТ были испытаны на предел прочности при растяжении и микротвердость, которая была определена по Виккерсу с теми же образцами, что и при растяжении. Результаты испытаний приведены в таблице.

С увеличением концентрации ф-МУНТ в полимерном композите предел прочности при растяжении (σ_m) увеличивается и достигает максимальной величины при концентрации 0,60 %. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению предела прочности. Для этих же композитов значение микротвердости по Виккерсу максимально при концентрации 0,70 %.

ВЫВОДЫ

На основе метилметакрилата и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок получены новые полимерные композиты с улучшенными характеристиками. Термическая устойчивость, температура стеклования, механические свойства композитов зависят от концентрации нанотрубок в полимерной матрице. Предел прочности при растяжении для композитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, увеличивается в 1,8 раза по сравнению с полимером без трубок. Значение микротвердости для этих же композитов увеличивается в 2,1 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э. Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41-57.
2. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027-1064.
3. Алексашина Е.В., Мищенко С.В., Соцкая Н.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 101-105.
4. Choudhary V., Gupta A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites. 2011. ISBN: 978-953-30-498-6. InTech. URL: <http://www.intechopen.com/books/>

carbon-nanotubes-polymernanocomposites / polymercarbon-nanotube-nanocomposites (дата обращения 14.09.2018).

5. Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А. и др.

// ЖПХ. 2015. Т. 88. № 8. С. 1105-1110. (Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 8. P. 1229-1233).

STRENGTHENING OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE DOPED BY CARBON NANOTUBES

© 2018 E.S. Klimov¹, M.V. Buzaeva¹, I.A. Makarova¹, E.S. Vaganova¹,
O.A. Davydov¹, A.N. Fomin², D.V. Kozlov², N.A. Bunakov²

¹Ulyanovsk State Technical University

²Ulyanovsk State University

Polymerization of acrylic monomer in the presence of multi-walled carbon nanotubes, original and functionalized by carboxyl groups, produced new polymer composites with improved mechanical characteristics. The thermal stability of composites based on polymethyl methacrylate doped with carbon nanotubes was studied, and the glass transition temperatures of polymers were determined. The most promising for dispersing carbon nanotubes in monomers are multi-walled carbon nanotubes with a surface functionalized by carboxyl groups. The time of dispersion of nanotubes in monomers to obtain a stable system during ultrasonic processing depends on their percentage in monomer, the structure of the monomer and the viscosity of the medium. The value of ultimate tensile strength of polymethylmethacrylate with an increase in the concentration of nanotubes in the composite increases by 1.8 times, microhardness - 2.1 times compared with the polymer without nanotubes. A significant increase in the concentration of nanotubes leads to a decrease in tensile strength.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, surface functionalization, polymer composites, mechanical properties

Evgeny Klimov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Composite Materials Technology and Industrial Ecology.

E-mail: eugen1947@mail.ru

Maria Buzaeva, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department the Department of Chemistry, Composite Materials Technology and Industrial Ecology. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Irina Makarova, Lecturer, Department of Chemistry, Composite Materials Technology and Industrial Ecology.

E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

Ekaterina Vaganova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Composite Materials Technology and Industrial Ecology. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Olga Davydova, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Chemistry, Composite Materials Technology and Industrial Ecology. E-mail: olga1103@inbox.ru

Alexander Fomin, Candidate of Technical Sciences, Director of the Research and Technological Institute of them. S.P. Kapitsa, Senior Researcher. E-mail: mr.fominan@yandex.ru

Dmitry Kozlov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Materials Science, Research Institute of Technology, named after. S.P. Kapitsa Nikita Bunakov, Research Engineer, Laboratory of Materials Science, Research Institute of Technology, named after S.P. Kapitsa. E-mail: math08@mail.ru