На правах рукописи

003486711

РАХИМКУЛОВ АЗАТ ДАМИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ НА ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ГОРЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

02.00.04 - физическая химия

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

- 3 ДЕК 2009

Москва, 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук Ломакин Сергей Модестович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Вассерман А.М.

доктор химических наук, профессор Шибряева Л.С.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им А.Н.Несмеянова.

Защита диссертации состоится 16 декабря 2009 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.039.01 при Учреждении Российской академии наук Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН по адресу 119334, Москва, ул. Косыгина, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Автореферат разослан «12» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.039.01
кандидат химических наук Смотряева М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современное развитие физико-химических методов исследования новых материалов в области высоких температур направлено на определение фундаментальных закономерностей процессов термо- и термоокислительной деструкции, а также особенностей механизма их горения.

В последнее время особый интерес вызывают результаты по изучению процессов, происходящих в нанокомпозиционных материалах при повышенных температурах. В ряду последних, широкое применение находят полимерные нанокомпозиты, которые представляют новый класс материалов, обладающих уникальными барьерными свойствами, электропроводимостью, теплопроводностью, повышенной прочностью, теплостойкостью и термостабильностью, а также пониженной горючестью. Известно, что добавки нанодисперсных слоистых силикатов и различных форм углеродных нанонаполнителей в полимерные матрицы могут существенно влиять на механизмы термо-, термоокислительной деструкции и горения нанокомпозитов. Среди представителей нанокомпозитов особое внимание сегодня уделяется полимерным нанокомпозитам, содержащим многостенные углеродные нанотрубы (МУНТ). Малые линейные размеры, большое отношение длины к диаметру, а также уникальная структура углеродных нанотруб определяют их необычные физико-химические и физико-механические свойства. У полученных нанокомпозитов с МУНТ, по сравнению с исходным полимером, обнаруживается улучшение свойств, таких как термостабильность, теплостойкость, пониженная горючесть, электропроводность и др.

Анализ процессов, происходящих в полимерных нанокомпозитах, в условиях их разложения при повышенных температурах представляется актуальной задачей и позволяет количественно оценить термостабильность, а также прогнозировать поведение нанокомпозитов при горении.

В диссертационной работе объектом исследований были выбраны нанокомпозиты полипропилена (ПП) и МУНТ. ПП и композиции на его основе являются одними из самых распространенных полимерных материалов во всем мире. Согласно экспертным данным, по масштабам промышленного производства в России за 2008 г. полипропилен занимал четвертое место в ряду таких известных термопластов, как ПЭ, полиэтилентерефталат, ПВХ, полиамиды и полистирол. Наряду с неоспоримыми положительными свойствами полипропилена, такими как пластическая деформация и его способность к многократной переработке в условиях производства, низкий удельный вес, устойчивость к воздействию органических растворителей и минеральных кислот, низкая себестоимость производства и т.д., наблюдается и ряд недостатков, существенно ограничивающими области его применения. Главными недостатками полипропилена, являются низкая термо- и термоокислительная стабильность, а также горючесть. В настоящее время для снижения горючести полипропилена используются промышленные галоген- фосфорсодержащие антипирены, комплексные системы на основе полифосфата аммония, гидроокись магния и др. Однако, применение данных антипиренов в количествах, необходимых для эффективного снижения горючести ПП, может приводить к ухудшению физико-механических характеристик композиций (в случае неорганических антипиренов) и к загрязнению окружающей среды (галоген- и фосфорсодержащие антипирены). В связи с этим применение нанодисперсных наполнителей и, в частности МУНТ, является перспективным шагом в направлении создания нового поколения экологически-безопасных полимерных материалов, обладающих пониженной горючестью.

Цель работы состояла в изучении особенностей механизма термической деструкции и горения полимерных материалов, содержащих МУНТ на примере композиции ПП/МУНТ, а также основных физических и физико-механических свойств полученных материалов.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка метода получения новых полимерных нанокомпозитов ПП/МУНТ с улучшенными термическими характеристиками и горючестью, по сравнению с исходным ПП.
2. Изучение процессов термической, термоокислительной деструкции и горения нанокомпозитов полипропилена и МУНТ, полученных с помощью расплавной технологии, а также основных физических и физико-механических свойств нанокомпозиционных материалов.
3. Модельно-кинетический анализ процесса термоокислительной деструкции ПП/МУНТ по данным термоаналитических измерений.
4. Проведение сравнительного анализа термических и горючих свойств композиций полипропилена с двумя представителями нанонаполнителей: слоистыми силикатами и МУНТ, с целью разработки модели механизма снижения горючести композиций полипропилена с нанодисперсными наполнителями.

Научная новизна сформулирована в следующих положениях:

- В работе предложена модификация МУНТ, основанная на предварительном газофазном озонировании нанотруб и последующем аммонолизе;
- с помощью ЭПР-спектроскопии впервые показано образование парамагнитных центров в процессе термоокислительной деструкции нанокомпозита полипропилена и МУНТ;
- предложена химическая модель, объясняющая природу карбонизации и коксообразования в процессе термодеструкции нанокомпозита полипропилена и МУНТ;
- впервые проведен сравнительный анализ термических и горючих свойств нанокомпозитов полипропилена со слоистым силикатом и нанокомпозитов полипропилена и МУНТ. Показано, что МУНТ являются более эффективными нанонаполнителями, чем слоистые силикаты в плане

улучшения термических характеристик и огнестойкости полиолефинов.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований получены новые полимерные нанокомпозиты ПП/МУНТ с улучшенными термическими характеристиками и горючестью, по сравнению с исходным ПП. Показано, что значительное улучшение параметров термостабильности и снижение горючести материалов может достигаться даже при введении не более 1% масс. МУНТ в ПП. Эти материалы могут найти широкое применение в электротехнике, бытовой электронике, транспортной индустрии, а также в производстве строительных конструкционных материалов. Результаты физико-механических испытаний образцов нанокомпозитов ПП/МУНТ показали, что они имеют хорошие эксплуатационные свойства и могут быть использованы в разработке изделий, работающих в условиях повышенных температур. Сравнительные исследования термостабильности и горючести композиций ПП с нанодисперсными слоистыми силикатами и МУНТ дали основание полагать, что МУНТ являются более перспективными нанонаполнителями, чем слоистые силикаты в плане улучшения термических характеристик и огнестойкости полипропилена.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

V, VI, VII и VIII Ежегодных международных молодежных конференциях ИБХФ РАН-ВУЗЫ «Биохимическая физика» (Москва, 2005, 2006, 2007, 2008 гг.); Polymerwerkstoffe 2006 Halle / Saale, September 27 – 29, 2006; Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты, Нальчик 2007 (I-ая Всероссийская научно-техническая конференция, 3-9 июня 2007 года, г. Нальчик); 31st International Vacuum Microbalance Techniques Conference. - September 12-14, 2007, Izmir, Turkey; От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии, Ижевск 2009 (Вторая Всероссийская конференция с международным интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009 г.); Recent advances in flame retardancy of polymeric materials, Wellesley

2009 (BCC's 20th annual conference, Holiday Inn Stamford Downtown, June 1-3, 2009); 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers under the auspices of European Polymer Federation and Polish Minister of Science and Higher Education. Institute of Natural Fibres & Medicinal Plants, Poznan, Poland, 31st August – 3rd September 2009; Новые Полимерные Композиционные Материалы. V Международная научно-практическая конференция, Нальчик 2009.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи, из которых 2 входят в список журналов, рекомендованных ВАК, а также 14 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 160 страницах, включает 56 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 154 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность работы и сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 1. Литературный обзор

В главе 1 представлен обзор литературных данных, в котором изложены особенности процессов термической и термоокислительной деструкции и горения полипропилена и полимерных нанокомпозитов содержащих некоторые нанонаполнители, в том числе и МУНТ. Описаны классические, а также опубликованные в последнее время способы повышения огнестойкости и термической стабильности различных полимеров. Рассмотрены основные свойства МУНТ, схемы их возможных модификаций и методы исследования УНТ и УНТ-содержащих композитов (ИК-спектроскопия). Анализ литературных данных позволил определить цели и задачи настоящей диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали изотактический ПП (Московский Нефтеперерабатывающий завод) с показателем текучести расплава (ПТР), равным 0.7 г/10 мин. В качестве углеродсодержащих нанонаполнителей использовали промышленные многостенные углеродные нанотрубы (МУНТ), получаемые пиролитическим методом (Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd.(NTP), КНР). Этот продукт характеризуется низким содержанием аморфного углерода и контролируемыми размерами частиц - разным диаметром D и разной длиной L, соответственно, разным характеристическим отношением L/D. Характеристики от производителя для трех типов использованных многостенных углеродных нанотруб приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики многостенных углеродных нанотруб.

Код	D, нм	L, Мкм	Плотность, г/см^3	Удельная поверхность, м^2/г	Содержание аморфного углерода, %	Тепло-проводность, Вт/м К
МУНТ(К1)	<10	5-15	2	40 - 300	менее 3	2000
МУНТ(К2)	40-60	1-2	2	40 - 300	менее 3	2000
МУНТ(К3)	40-60	5-15	2	40 - 300	менее 3	2000

Композиции получали смешением полимера и нанотруб в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе “Брабендер” в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции полимера при температуре 190°С (для ПП) и скорости вращения роторов 90 об/мин. В качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полимера в условиях приготовления композитов в расплаве, переработки и эксплуатации использовали 1,1,3-трис-(6'-метил-3'-трет-бутил-4'-оксифенил)-бутан, или топанол (в количестве 0.3% от веса полимера) в сочетании с додециловым эфиром тиодипропионовой кислоты или дилаурилдитиодипропионатом (ДЛТП) (в количестве 0.5 % вес. от содержания полимера).

В настоящей работе, для части композитов исходные МУНТ предварительно озонировали, что приводило к образованию поверхностных эпокси-соединений, которые затем органически модифицировали *трет*-бутиламином, с использованием сонификации. Для изучения влияния органической модификации МУНТ на структуру и свойства материала были приготовлены нанокомпозиты с исходными и модифицированными МУНТ, содержащие 1, 3, 5 и 7 мас.% (соответственно, 0.5; 1.5, 2.5 и 3.5 об.%) нанонаполнителя.

Описаны способы приготовления образцов для исследований, а также методы исследования структуры, термических и горючих свойств нанокомпозитов ПП/МУНТ (СЭМ, ПЭМ, ТГА, определение теплопроводности, кон-калориметрические исследования).

Предварительную оценку кинетических параметров термической деструкции композиций проводили с применением модельно-независимых методов расчета эффективных кинетических параметров по Фридману, Ozawa-Flynn-Wall и ASTM E698 (метод Киссинжера). В дальнейшем на основе полученных результатов использовался модельный кинетический анализ с применением многовариантной нелинейной регрессии на базе программного обеспечения Thermokinetics Netzsch-Gerätebau GmbH (Германия).

Приведены методы исследования физико-механических, термомеханических свойств нанокомпозитов, а также спектральные методы исследования УНТ и УНТ-содержащих композитов и методы измерения электрических свойств композиций.

Глава 3. Результаты и обсуждение

В главе 3 обсуждаются экспериментальные результаты и проводится анализ и изучении полученных нанокомпозитов.

Для повышения совместимости МУНТ с полимером и улучшения диспергируемости нанотруб в расплаве полимера разрабатываются

различные способы предварительной органической модификации (органофилизации) их поверхности. Известен ряд способов органической модификации углеродных нанотруб, основанных на функционализации поверхностей нанотрубок карбоксильными группами обработкой минеральными кислотами (концентрированные растворы H_2SO_4 и HNO_3 в соотношении 3:1) и дальнейшем взаимодействии с алкилпроизводными. Однако, вследствие предварительной обработки кислотами возникает необходимость в утилизации минеральных кислот.

В настоящей работе был предложен альтернативный способ поверхностной модификации нанотруб, суть которого заключается в замене, на предварительной стадии окислительной функционализации, кислотной обработки поверхности углеродных нанотруб на их газофазное озонирование. В данном случае реакция озонирования нанотруб приводит к образованию поверхностных эпокси-соединений, которые в дальнейшем могут быть переведены в различные алкил-производные посредством реакции с аминами. На приведенном ниже спектре (рис. 1) отчетливо виден пик ~1210 $см^{-1}$, который соответствует валентным колебаниям связи -N-C⩽, подтверждающий присутствие алкиламильных групп на поверхности нанотрубок (рис. 2).

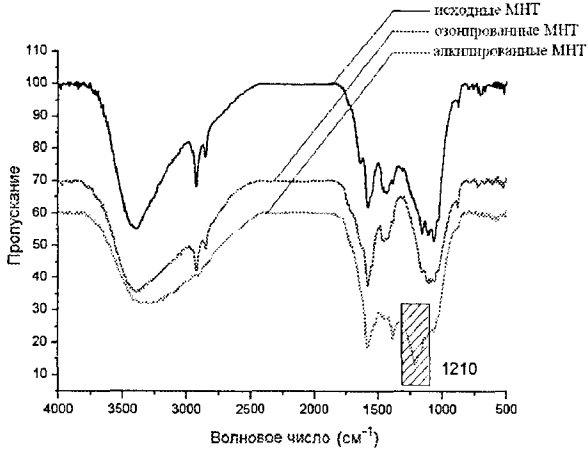


Рис. 1. ИК-спектры исходных МУНТ, озонированных МУНТ и алкилированных МУНТ.

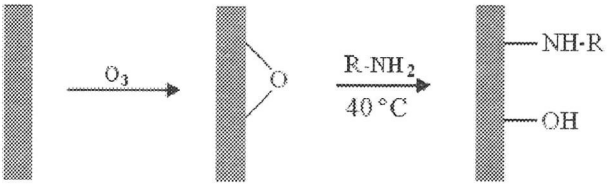


Рис. 2. Схема модификации поверхности углеродных нанотруб – озонирование углеродных нанотруб в барботажном реакторе, с последующим аммонолизом в ультразвуковой ванне при нагревании.

Были получены нанокомпозиты ПП/МУНТ двух типов – с исходными и модифицированными МУНТ. Содержание наполнителя в нанокомпозитах составляло 1-7 масс.% (соответственно, 0.5 – 3.5 об.%). Характер распределения МУНТ в нанокомпозитах с немодифицированными и модифицированными МУНТ оценивали методом ПЭМ (рис. 3).

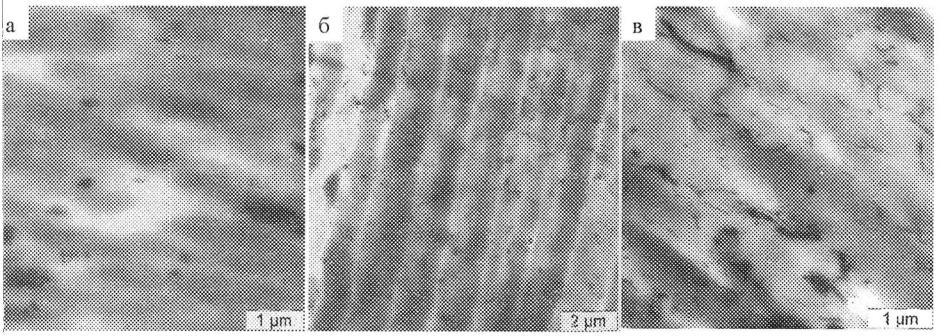


Рис. 3. ПЭМ фотографии нанокомпозитов ПП/МУНТ: а – ПП/МУНТ К1 3 масс.%, б – ПП/МУНТ К2 5 масс.%, в – ПП/МУНТ К3 5 масс.%.

При использовании в процессе смешения в расплаве поверхностно модифицированных МУНТ (К2 и К3) большая доля нанотруб присутствует в нанокомпозите в виде индивидуальных частиц, а количество и размер их агломератов заметно снижается в результате повышения органофильности и улучшения термодинамической совместимости с неполярным полимером.

Однако, для нанокомпозитов, содержащих тонкие МУНТ (К1),

тенденцию к агломерации МУНТ (К1) не удалось полностью преодолеть с помощью использованного в работе метода поверхностной модификации частиц. Этот факт можно объяснить за счет того, что энергия взаимодействия нанотруб с полимерной матрицей, в основном зависит от диаметра нанотрубы, а не от ее длины.

Методом ТГА была изучена термостабильность нанокомпозитов ПП/МУНТ с различным содержанием всех МУНТ - 1, 3 и 5% масс. (рис. 4, 5). Испытывались ПП/МУНТ как с исходными МУНТ, так и с нанотрубами модифицированными *трет*-бутиламином.

Результаты, полученные в рамках термодеструкции ПП/МУНТ в инертной среде аргона, показали весьма незначительный рост температур начала и максимальной скорости разложения. Однако испытания, проведенные в присутствии кислорода на воздухе, выявили общую тенденцию к стабилизации ПП нанодобавками МУНТ. На рис. 6, описывающем термоокислительную деструкцию композиций в динамических условиях нагревания со скоростью 20 °С/мин, наглядно видно, что введение всего 1 % масс. МУНТ приводит к повышению, как температуры начала, так и температуры максимальной скорости разложения нанокомпозитов МУНТ по сравнению с ПП.

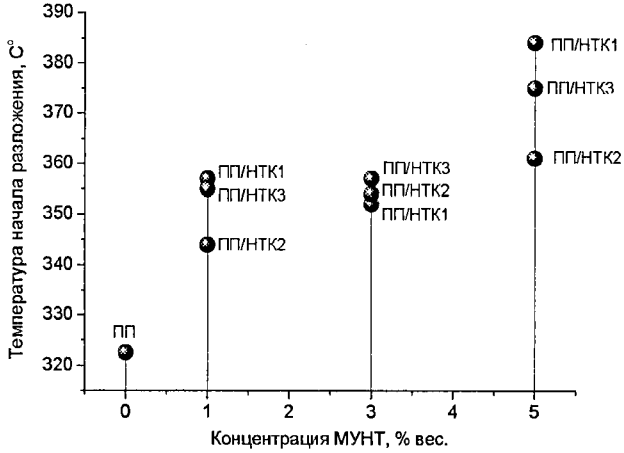


Рис. 4. Зависимость температуры начала разложения ПП/МУНТ от концентрации и типа исходных МУНТ.

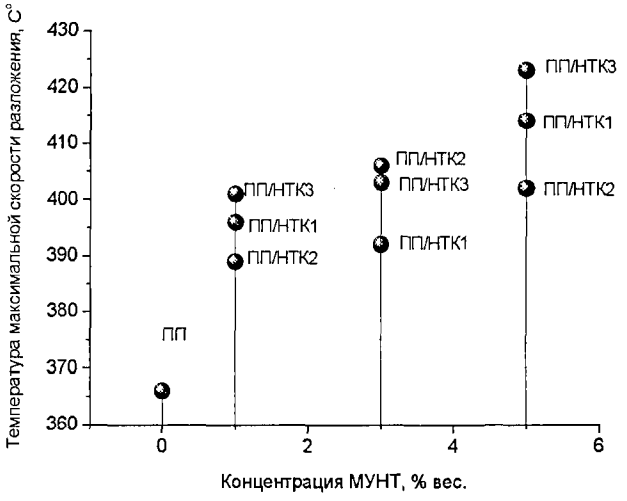


Рис. 5. Зависимость максимальной скорости разложения ПП/МУНТ от концентрации и типа исходных МУНТ.

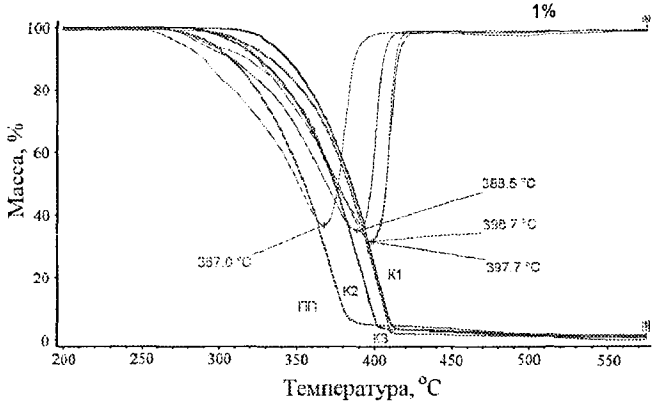


Рис. 6. ТГ и ДТГ кривые нанокомпозитов ПП и ПП/МУНТ (1% масс.), полученные при термоокислительной деструкции образцов на воздухе со скоростью нагревания 20 °С/мин для трех типов нанотруб – К1, К2 и К3.

Обобщенные данные ТГА ПП/МУНТ показывают, что введение МУНТ приводит к увеличению термостабильности нанокомпозитов ПП/МУНТ: температуры начала разложения ($T_{нр.}$) и температуры максимальной скорости разложения ($T_{макс.}$). В среднем увеличение всех температурных характеристик для ПП/МУНТ составляет 30÷70 °С по сравнению с ПП.

Органическая модификация поверхности МУНТ не приводит к существенным изменениям в показателях термоокислительной деструкции. Вместе с этим наблюдается характерная нелинейная зависимость основных параметров термоокислительной деструкции от концентрации введенных МУНТ.

На рисунке 7 представлены типичные данные, иллюстрирующие термогравиметрические параметры нанокомпозитов ПП/МУНТ К1, содержащих 0.5, 1, 3, 5 и 7% масс. МУНТ.

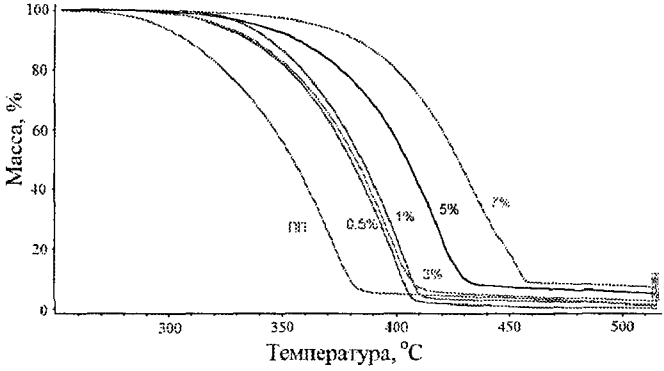


Рис. 7. ТГ кривые нанокомпозитов ПП/МУНТ-К1, (0.5, 1, 3, 5 и 7% масс.), полученные при термоокислительной деструкции образцов на воздухе со скоростью нагревания 20 °С/мин.

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают ранее полученные выводы о торможении процесса термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПП/МУНТ в сравнении с исходным ПП. Очевидно, что природа данного эффекта во многом зависит от радикально-акцепторных свойств МУНТ, которые проявляются при деструкции ПП/МУНТ в реакциях обрыва алкильных и алкоксильных радикалов и сопровождаются последующими процессами сшивания и карбонизации нанокомпозита ПП. На наш взгляд, при высоких температурах деструкции на поверхности композита образуется защитный карбонизованный слой, являющаяся диффузионным барьером, замедляющим переход продуктов

деструкции в газовую фазу. Образование карбонизованной структуры подтверждается ЭПР-измерениями. На рис. 8(а) представлен спектр ЭПР стабильных парамагнитных центров, образующихся в образцах при 350 °С.

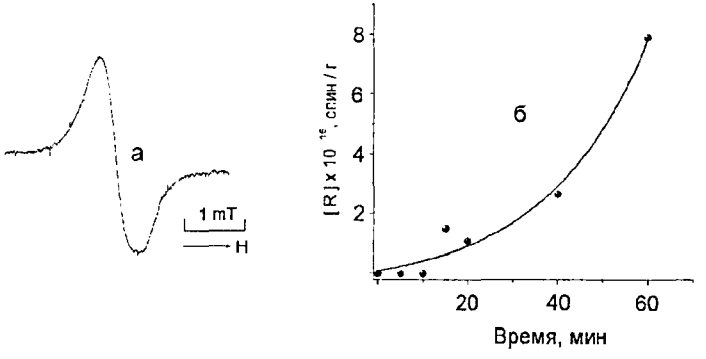


Рис. 8 Спектр ЭПР парамагнитных центров в ПП/МУНТ (10%) (а) и кинетика их накопления при 350 °С (б).

Кривая представляет собой узкую синглетную линию шириной $\Delta H_{1/2}$ = 0.69 мТл и g = 2.001, обычно регистрируемую при коксообразовании. Кинетика накопления парамагнитных центров в этих условиях показана на рис. 8(б). Как видно из рисунка, образование парамагнитных центров происходит с явно выраженным периодом индукции, связанным, по-видимому, с антиоксидантными свойствами МУНТ. Вид наблюдаемой зависимости качественно совпадает с кинетикой поглощения кислорода при ингибированном окислении полиолефинов. Определяющая роль кислорода и продуктов окисления ПП в образовании кокса следует также из того факта, что в инертной атмосфере в тех же условиях сигналы ЭПР парамагнитных центров не наблюдали. Явление, подобного рода для композиций ПП/МУНТ ранее отмечалось в работах по изучению их огнестойкости (Kashiwagi T., 2002, 2004).

В ранних работах нами исследовалось влияние коксообразования на термоокислительную устойчивость композиций поливинилового спирта, модель разложения которого неизбежно приводит к образованию

сопряженных и карбонизованных структур.

Кинетические исследования термической деструкции полимерных материалов на основе ТГА широко применяют для характеристики термостойкости и прогнозирования поведения в широком температурном интервале. Для предварительной оценки модели процесса термодеструкции и выбора начальных условий использовали модель-независимую оценку энергии активации по методу Friedman (Friedman H.L., 1969), в соответствии с которой, в качестве базовой модели для нелинейного анализа деструкции ПП был выбран двухстадийный процесс ($A \rightarrow X_1 \rightarrow B \rightarrow X_2 \rightarrow C$), а для нанокомпозита ПП–МУНТ – более сложный трехстадийный ($A \rightarrow X_1 \rightarrow B \rightarrow X_2 \rightarrow C \rightarrow X_3 \rightarrow D$), учитывающий стадию коксообразования.

Результаты нелинейного регрессионного анализа для двухстадийного процесса термодеструкции ПП позволили рассчитать значения эффективных кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации экспериментальных кривых ТГА (рис. 9а, Табл. 2).

Таблица 2. Кинетические параметры термодеструкции ПП на воздухе, полученные с использованием многовариантного нелинейного регрессионного анализа модельного процесса (**Fn → Fn**).

Модель реакции	Кинетические параметры	Значение	Коэфф. корр.
Fn →Fn	$\log A_1$, c^{-1} E_1, кДж/моль n_1	9.53 110.25 1.89	0.9996
	$\log A_2$, c^{-1} E_2, кДж/моль n_2	15.25 150.65 1.50	

Для термодеструкции нанокомпозита ПП/МУНТ на воздухе предпочтительная модель, с учетом статистического анализа кинетических параметров процесса, состоит из трех последовательных реакций $F_n \rightarrow D_1 \rightarrow F_n$, где D_1 – одномерная диффузия, а F_n – реакция n-го порядка (рис. 9б, Табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры термодеструкции нанокомпозита ПП–МУНТ на воздухе, полученные с использованием многовариантного нелинейного регрессионного анализа модельного процесса (**Fn →D1→ Fn**).

Модель реакции	Кинетические параметры	Значение	Коэфф. корр.
Fn →D1→ Fn	$\log A_1$, c^{-1} E_1, кДж/моль n_1	6.3 105.1 0.91	0.9996
	$\log A_2$, c^{-1} E_2, кДж/моль	7.4 120.4	
	$\log A_3$, c^{-1} E_3, кДж/моль n_3	16.7 229.5 0.5	

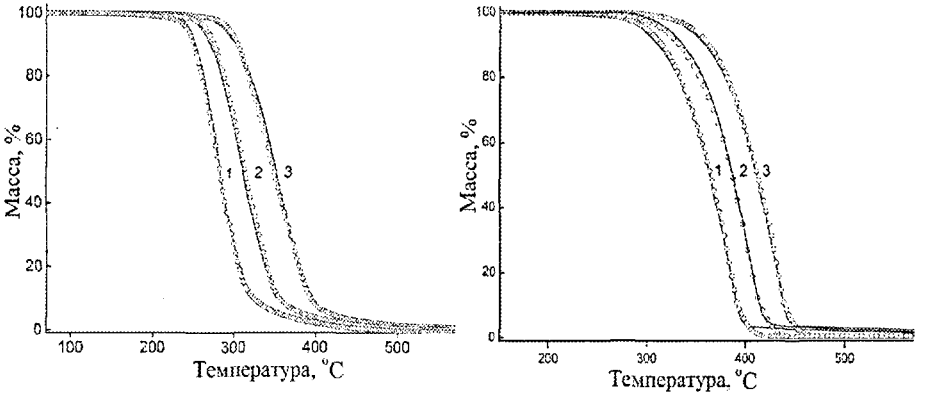


Рис. 9. Моделирование термодеструкции ПП (а) и ПП/МУНТ-К3 3% масс. (б) с использованием нелинейного регрессионного анализа по трем скоростям: 5, 10 и 20 °С/мин.: точки представляют экспериментальные значения ТГА, а кривые зависимости – результаты регрессионного анализа.

Сравнение параметров термоокислительной деструкции ПП/МУНТ и нанокомпозита ПП со слоистым силикатом (ПП–МПП–ММТ) показало, что значения энергий активации термодеструкции ПП/МУНТ на второй и третьей стадиях выше аналогичных значений для ПП–МПП–ММТ (Ломакин С.М. и др., 2006). Данные результаты могут свидетельствовать в пользу более интенсивного характера процесса коксообразования нанокомпозита

ПП/МУНТ, чем его аналога со слоистыми силикатами (ПП–МПП–ММТ), что в конечном итоге, должно приводить к росту его огнестойкости.

На рис. 10 и 11 представлены графики зависимости основных характеристик горючести: скорости тепловыделения (СТВ) и эффективной теплоты сгорания от времени для ПП и нанокомпозитов ПП/МУНТ.

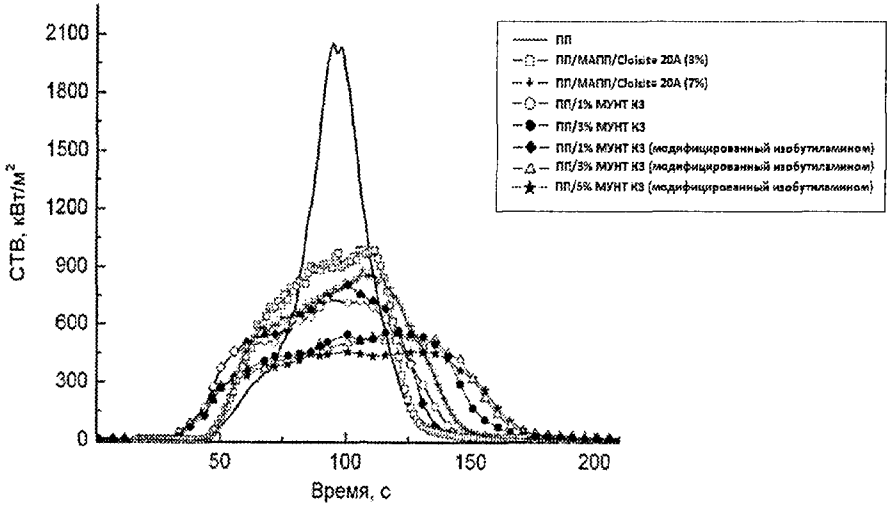


Рис. 10. Зависимость скорости тепловыделения СТВ от времени для образцов ПП, ПП/МУНТ и ПП/МАПП/Cloisite 20A.

Расчетные значения эффективной теплоты сгорания ПП и нанокомпозитов ПП/МУНТ показали инвариантный характер изменения этого параметра для данных образцов (рис. 11). Наблюдаемый эффект замедления горючести связан исключительно с твердофазными реакциями коксообразования по аналогии со слоистыми силикатами.

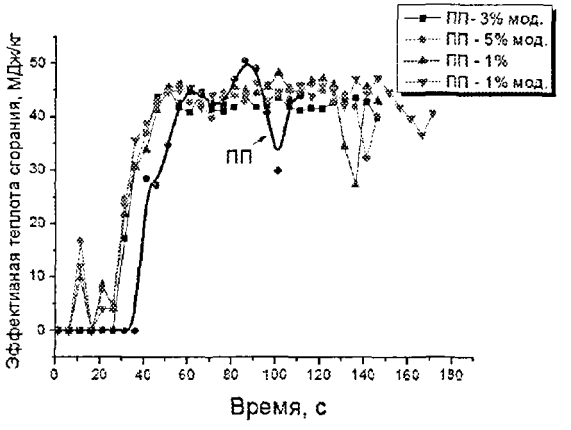


Рис. 11. Зависимость эффективной теплоты сгорания от времени для образцов ПП и ПП/МУНТ в режиме испытаний при внешнем тепловом потоке 35 кВт/м^2.

Однако, существует различие в эффективности снижения горючести, в зависимости от природы нанонаполнителя. Так, при введении 3 и 7% масс. добавки слоистого силиката в ПП значение МСТВ снижается на 51 и 57% по сравнению с чистым ПП, в то время как, для нанокомпозитов ПП/МУНТ 1, 3 и 5% масс. это снижение составляет 64, 73 и 78% соответственно.

Как указывалось выше, причина этого явления кроется в большей эффективности коксообразования нанокомпозитов с многостенными углеродными нанотрубами, чем со слоистыми силикатами. На наш взгляд немалую роль в этом играет теплопроводность нанокомпозиционных материалов. Хорошо известно, что ПП при стандартных условиях обладает низкой теплопроводностью, которая незначительно увеличивается с ростом температуры до $T_{пл.}$ (~0.2 Вт/м К) при этом МУНТ обладают высокой теплопроводностью, так производителем приводится значение величины теплопроводности индивидуальной МУНТ, равное 2000 Вт/м К (Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd.(NTP), КНР). На рисунке 12 представлены зависимости теплопроводности нанокомпозитов ПП/МУНТ от содержания МУНТ, определенные при температурах 25, 50 и 150 °С.

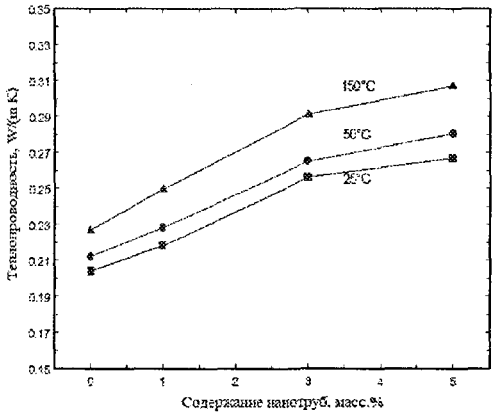


Рис. 12. Концентрационные зависимости теплопроводности и для нанокомпозита ПП/МУНТ (К3) при различных температурах.

Из рисунка 12 видно, что теплопроводность ПП/МУНТ возрастает на 30% при введении МУНТ около 3-5% масс. Однако следует ожидать, что в условиях горения при температуре поверхности полимерного нанокомпозита превышающей 400°С концентрация МУНТ резко возрастает вследствие испарения летучих продуктов деструкции ПП. При этом значение теплопроводности системы может достигать 20-50 Вт/м К. В этих условиях индуцированный прогрев нанокомпозита за счет наноуглеродных труб может являться определяющим фактором в ходе интенсификации выгорания органической ПП матрицы. Поэтому, должен существовать весьма жесткий концентрационный критерий отбора полимерных нанокомпозитов ПП/МУНТ для целенаправленного применения в различных материалах.

Результаты моделирования, выполненные для пластин ПП/МУНТ различной толщины, показали, что у образцов нанокомпозитов ПП/МУНТ толщиной менее 0.5 мм прогрев по всей толщине в результате пиролиза и горения происходит довольно быстро. В этих условиях коксообразование системы и, следовательно, снижение горючести (СТВ), промотируемое МУНТ, во многом зависят от концентрации вводимых МУНТ. Можно ожидать получение наилучших (оптимальных) характеристик по горючести

ПП/МУНТ при введении в полиолефины примерно 5% масс. МУНТ. С другой стороны, при увеличении толщины пленок до 9 мм и при переходе к массивным конструкционным материалам, введение добавок МУНТ более 1% масс. может негативно сказаться на горючих характеристиках образцов.

Причина этого состоит в том, что прогревание массивных образцов нанокомпозитов и исходного полимера затруднено, вследствие исходных теплофизических характеристик. В условиях горения поверхностный слой полимерных материалов прогревается достаточно быстро до температуры пиролиза полимера 300-350°С, тогда в глубине материала (l > 5 мм) температура меняется незначительно. Присутствие МУНТ может кардинально изменить процесс теплопереноса в полимерной массе. С момента выгорания (испарения летучих продуктов) на поверхности ПП/МУНТ резко возрастает концентрация углеродных нанотруб, а вместе с этим и теплопроводность ПП/МУНТ. В свою очередь интенсификация прогревания полимерной матрицы ведет к увеличению скорости потери массы и скорости тепловыделения образцов ПП/МУНТ.

Величина, характеризующая среднее количество выделившегося монооксида углерода незначительно возрастает для всех образцов ПП/МУНТ по сравнению с ПП, практически не меняется для всей серии испытуемых образцов, наблюдается некоторое увеличение максимального значения выделения СО для образцов нанокомпозитов в начале горения. При этом среднее значение образования дыма при горении нанокомпозитов ПП/МУНТ несколько снижается по сравнению с чистым ПП: 267 $м^2$/кг для ПП и 235 ± 10 $м^2$/кг для значений всех испытанных ПП/МУНТ.

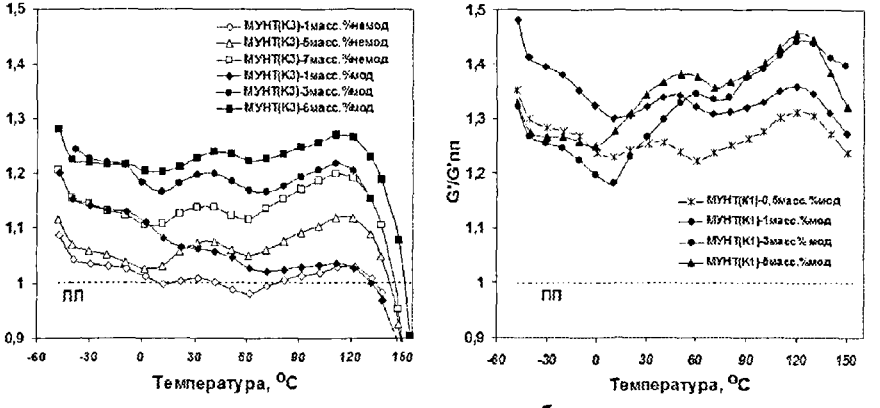
Деформационно-прочностные свойства нанокомпозитов были исследованы при квазистатическом растяжении. Анализ зависимостей относительного модуля упругости от размера нанотрубок показывает, что МУНТ (К2) с наименьшим исходным характеристическим отношением L/D обладают наименьшим усиливающим эффектом относительного модуля упругости. С увеличением исходных значений L/D усиливающий эффект

нанотрубок повышается, при этом МУНТ (К1) с исходно самым высоким L/D и МУНТ (К3) оказывают близкое усиливающее действие. Такой результат, в совокупности с микроскопическими данными и сравнением экспериментальных данных с расчетными для наполнителей с разными значениями L/D, показывает, что исходно высокое значение L/D МУНТ (К1) не реализуется в композите из-за тенденции наиболее длинных тонкостенных и гибких нанотрубок к агломерации и к сворачиванию в расплаве, особенно с увеличением их концентрации. Это снижает их эффективность как армирующего наполнителя. Увеличение модуля упругости сопровождается повышением предела текучести композитов и резким снижением их деформационных свойств, что обусловлено, скорее всего, сильно развитой поверхностью МУНТ и адгезионной связанностью их с полимером.

Исследования теплостойкости нанокомпозитов ПП/МУНТ методом ДМА показало, что содержание, размер и поверхностная модификация МУНТ, практически, не влияют на характер зависимостей tan δ-T и на температуру стеклования полимерной матрицы (7°C). Изменение динамического модуля упругости композитов с повышением температуры в зависимости от типа и содержания МУНТ показано на графиках зависимостей относительного модуля G'/ G'пп от T (рис. 13).

Во всем исследованном диапазоне температур вплоть до температуры плавления ПП динамический модуль упругости нанокомпозиций превышает G' исходного ПП, при этом усиливающий эффект G'/G'пп нанотрубок повышается при использовании модифицированных МУНТ (рис. 13а). Армирующий эффект более тонких нанотрубок МУНТ (К1) выше по сравнению с МУНТ (К3) и он более заметно возрастает в области температур от T_c до T = 120 °C. При увеличении содержания МУНТ до 6 масс.% (3 об. %) значение G' композитов повышается и при дальнейшем увеличении их содержания наблюдается тенденция к снижению G' вследствие агломерации частиц. Очевидно, что доля усиливающих индивидуальных частиц МУНТ (К1) с высокой анизотропией в матрице достаточно велика, несмотря на

показанную сильную агломерацию. Полученные результаты показывают, что введение малых количеств (5-6 масс.%) поверхностно органически модифицированных МУНТ перспективно в плане повышения деформационной теплостойкости ПП.



а б

Рис. 13. Температурные зависимости относительного динамического модуля упругости G'/G'пп нанокомпозитов ПП/МУНТ (К3) (а) и ПП/МУНТ (К1) (б) как функции содержания и размера МУНТ.

В исследованиях электрических свойств нанокомпозитов ПП/МУНТ было установлено, что концентрация наполнителя, при которой в композите образуется первый пересекающий образец, проводящий путь (порог протекания), зависит главным образом от фактора формы (L/D) частиц наполнителя или их агрегатов. Величина порога протекания для композитов ПП/МУНТ ниже, чем для композитов с другими углеграфитовыми наполнителями, что свидетельствует о том, что нанотрубки в полипропилене образуют вытянутые, а не сферические включения.

В исследованиях диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь нанокомпозитов в СВЧ-области было показано, что нанокомпозиты на основе МУНТ при одинаковой концентрации наполнителя имеют существенно более высокие диэлектрические свойства, чем композиты на основе графита и сажи. Поскольку величины электропроводности всех

наполнителей достаточно близки, можно сделать вывод, что нанотрубки в полимерной матрице расположены в виде сильно вытянутых включений с фактором формы L/D > 30.

Также были исследованы концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь композитов на основе нанотрубок с модифицированной и немодифицированной поверхностью. Анализ полученных данных показал, что функционализация поверхности МУНТ К3 и МУНТ К2 не влияет существенно на их форму в матрице, функционализация МУНТ К1 приводит к некоторому увеличению L/D нанотрубок.

Выводы

1. На основании данных по термической деструкции и горению установлены факты значительного роста термоокислительной стабильности (70°С), а также снижение горючести нанокомпозитов полипропилена и многостенных углеродных нанотруб по сравнению с исходным полипропиленом, что связано с антиоксидантными свойствами МУНТ, процессами карбонизации нанокомпозитов и образованием защитного барьерного слоя, замедляющего процесс горения.
2. По данным ТГА проведен модельный кинетический анализ термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПП/МУНТ (К3). Предложена трехстадийная схема процесса, на основании которой рассчитаны основные кинетические параметры.
3. Выполнен сравнительный анализ эффективных параметров термоокислительной деструкции нанокомпозитов полипропилена со слоистым силикатом, нанокомпозитов полипропилена и многостенными углеродными нанотрубами. Исходя из этих данных была показана преимущественная роль стадии карбонизации при деструкции нанокомпозитов с многостенными углеродными нанотрубами.
4. С помощью ЭПР-спектроскопии обнаружено образование

парамагнитных центров в процессе термоокислительной деструкции нанокомпозита полипропилена и многостенных углеродных нанотруб. Образование подобных центров для исходных МУНТ и ПП, а также для нанокомпозита ПП/МУНТ (К3) в инертной среде отмечено не было;

5. Предложена физико-химическая модель механизма карбонизации и коксообразования, объясняющая процесс термодеструкции и горения нанокомпозита полипропилена и многостенных углеродных нанотруб;

6. Впервые проведен сравнительный анализ горючих свойств нанокомпозитов полипропилена со слоистым силикатом и нанокомпозитов полипропилена и многостенными углеродными нанотрубами. Показано, что МУНТ являются более эффективными нанонаполнителями, чем слоистые силикаты в плане улучшения термических характеристик и огнестойкости полиолефинов за счет образования защитного барьерного слоя, замедляющего процесс горения. Так, при введении 3 и 7% масс. добавки слоистого силиката в ПП значение МСТВ снижается на 51 и 57% по сравнению с чистым ПП, в то время как, для нанокомпозитов ПП/МУНТ (К3) 1, 3 и 5% масс. это снижение составляет 64, 73 и 78% соответственно. Причины этого улучшения носят как химический, так и физический характер (высокая теплопроводность МУНТ) и обуславливают процесс формирования защитного барьерного слоя в ходе термоокислительной деструкции.

7. Полимерные нанокомпозиты полипропилена и многостенных углеродных нанотруб различного строения получены с использованием расплавной технологии. Структура нанокомпозитов, а также характер распределения нанонаполнителей исследованы с использованием ПЭМ;

8. В работе предложен новый метод ковалентной модификации многостенных углеродных нанотруб для улучшения нанораспределения наполнителя в объеме полимерной матрицы, основанный на предварительном газофазном озонировании нанотруб и их последующим аммонолизом.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Рахимкулов А.Д., Коверзанова Е.В., Щеголихин А.Н., Глушенко П.Б., Шилкина Н.Г., Берлин А.А. Высокотемпературная термодеструкция полиэтилена в матрице неорганического полиоксида // Доклады Академии Наук. -2004, -том 398, № 3, -с. 361–365.
2. Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Зархина Т.С., Рахимкулов А.Д., Шилкина Н.Г., Муралев Ю.Б., Берлин А.А. Карбонизация поливинилового спирта в композициях с полиоксидом Бора // Доклады Академии Наук. -2005, -том 403, № 6, -с. 772-776.
3. Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M. Thermal degradation and combustibility of nano-filled polypropylene composition with magnesium hydroxide // New Trends in Biochemical Physics Research, Nova Science Publishers, Inc. -2007, -pp. 83-88.
4. Рахимкулов А.Д., Ломакин С.М. Термическая деструкция и горение композиций полипропилена с гидроокисью магния // Сборник тезисов "V Ежегодная Международная Молодежная Конференция ИБХФ РАН ВУЗЫ «Биохимическая физика»". -2005, -с. 121-125.
5. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal Degradation and Combustion of Polyethylene Nanocomposites // Polymerwerkstoffe 2006 Halle / Saale, September 27 – 29. -2006, -pp. 75-76.
6. Рахимкулов А.Д., Алексеева О.В., Разумовский С.Д., Ломакин С.М. Структурные исследования органически-модифицированных многостенных углеродных нанотруб // Сборник тезисов "VI Ежегодная Международная Молодежная Конференция ИБХФ РАН ВУЗЫ «Биохимическая физика»". -2006, -с. 198-201.
7. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal properties of polyethylene nanocomposites // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты, Нальчик 2007 (Материалы I-й Всероссийской научно-технической конференции, 3-9 июня 2007 года, г. Нальчик). -с. 37-48.
8. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal degradation and combustion of polyethylene nanocomposites // 31st International Vacuum Microbalance Techniques Conference. September 12-14. -2007, Izmir, Turkey, -pp. 23-24.
9. Рахимкулов А.Д., Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Щеголихин А.Н. Термические и горючие характеристики нанокомпозитов на основе полипропилена и многостенных углеродных нанотруб // Сборник тезисов "VII Ежегодная Международная Молодежная Конференция ИБХФ РАН ВУЗЫ «Биохимическая физика»". -2007, -с. 224-236.
10. Рахимкулов А.Д., Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Давыдов Е.Я., Щеголихин А.Н. Особенности термической деструкции и горения нанокомпозитов на основе полипропилена и многостенных углеродных

нанотруб // Сборник тезисов "VIII Ежегодная Международная Молодежная Конференция ИБХФ РАН ВУЗЫ «Биохимическая физика»". -2008, -с. 178-187.

11. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal degradation and combustion of polyethylene nanocomposites // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии, Ижевск 2009 (Вторая Всероссийская конференция с международным интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009 г.). -с. 147-148.
12. Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Rakhimkulov A.D., Shchegolikhin A.N., Zaikov G.E. Thermal degradation and combustion of Polypropylene/MWCNT nanocomposite prepared by melt intercalation // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии, Ижевск 2009 (Вторая Всероссийская конференция с международным интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009 г.). -с. 148-150.
13. Zaikov G.E., Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Shchegolikhin A.N., Davidov E.Ya., Kozlowski R. Thermal degradation and combustion behavior of Polypropylene/Multi-walled carbon nanotube composites // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии, Ижевск 2009 (Вторая Всероссийская конференция с международным интернет-участием, Ижевск, 8-10 апреля 2009 г.) -с. 150-152.
14. Zaikov G.E., Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Shchegolikhin A.N., Davidov E.Ya., Kozlowski R. Thermal degradation and combustion behavior of Polypropylene/Multi-walled carbon nanotube composites // Recent advances in flame retardancy of polymeric materials, Wellesley 2009 (BCC's 20th annual conference, Holiday Inn Stamford Downtown, June 1-3, 2009), -pp. 75-78.
15. Zaikov G.E., Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Shchegolikhin A.N., Davidov E.Ya., Kozlowski R.. Thermal Degradation and Combustion Behavior of Polypropylene/Multi-walled carbon nanotube composites // 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers under the auspices of European Polymer Federation and Polish Minister of Science and Higher Education. Institute of Natural Fibres & Medicinal Plants, Poznan, Poland, 31st August – 3rd September 2009, -pp. 17-20.
16. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal Degradation and Combustion of Polyethylene Nanocomposites // 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers under the auspices of European Polymer Federation and Polish Minister of Science and Higher Education. Institute of Natural Fibres & Medicinal Plants, Poznan, Poland, 31st August - 3rd September 2009, -pp. 47-49.
17. Zaikov G.E., Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Shchegolikhin A.N., Davidov E.Ya., Kozlowski R.. Thermal Degradation and Combustion Behavior of Polypropylene/MWCNT Composites // Новые Полимерные Композиционные Материалы. Материалы V Международной научно-практической конференции Нальчик 2009. -с. 81-95.

Подписано в печать 06 ноября 2009 г.
Объем 1,0 п.л.
Тираж 140 экз.
Заказ № 1051
Отпечатано в Центре оперативной полиграфии
ООО «Ол Би Принт»
Москва, Ленинский пр-т, д.37