

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФТОРОПЛАСТ - МНОГОСТЕННЫЕ УНТ

*Семенцов Ю.И.⁽⁴⁾, Мележик А.В.⁽¹⁾, Пятковский М.Л.⁽¹⁾, Янченко В.В.⁽¹⁾, Рево С.Л.⁽²⁾,
Дашевський Н.Н.⁽²⁾, Сенкевич А.И.⁽³⁾, Гаврилюк Н.А.⁽⁴⁾, Приходько Г.П.⁽⁴⁾

⁽¹⁾ООО «ТМСпецмаш», ул. Вискозная, 5, корп. 23, 02094, Киев, Украина

⁽²⁾Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, пр. Глушкова, 2, корп. 1,
03127, Киев, Украина

⁽³⁾Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского,
36, 03142, Киев, Украина

⁽⁴⁾Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина
*Т/Факс: +38 044 5010620; E-mail: ysementsov@tmsm.com.ua

Введение

Уникальные механические и электронные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) делают их перспективными для использования в качестве армирующих элементов в полимерных матрицах [1-3].

Целью данной работы была разработка нанокомпозита Ф4 - многостенные УНТ с повышенными механическими характеристиками.

Результаты и обсуждение

Многостенные УНТ (рис.1) были получены по методике описанной в [4-5].

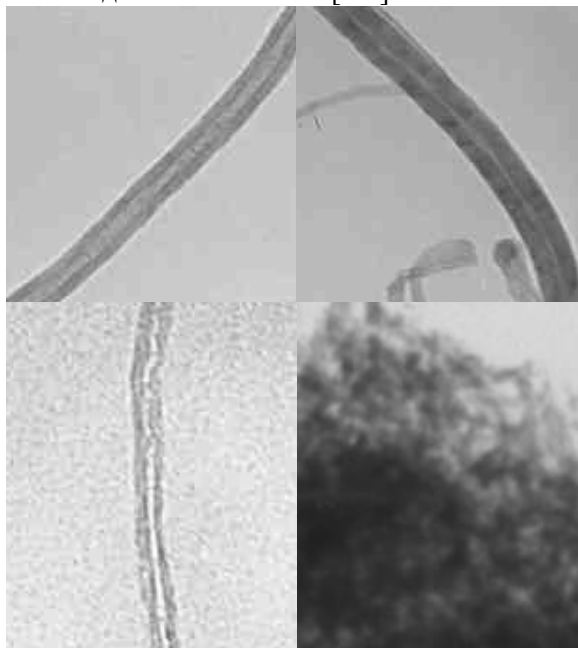


Рис 1. а- многостенные УНТ; б – после анодного окисления; в – после термообработки; г - тонкий срез композита Ф4-15% УНТ.

Средний диаметр нанотрубок составлял 10-20 нм, удельная поверхность, определенная по десорбции аргона – 250-400 м²/г, насыпная плотность колебалась в пределах 20-40 г/дм³, Зольный остаток в использованных неочищенных нанотрубках составлял 6-20%.

С целью выяснения влияния состояния поверхности трубок на механические характеристики композитов, МСНТ анодно окислялись (200 А·час/кг) в водном растворе серной кислоты, промывались до pH=6-7, сушились, измельчались. Часть МСНТ после сушки термообработывалась при 800°C в течение 20 с. При этом удельная поверхность, определенная по десорбции аргона, для исходных, окисленных и термообработанных трубок составляла соответственно 240, 220 и 280 м²/г.

Поверхность МСНТ характеризовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Содержание кислорода в МСНТ оказалось заметно ниже в сравнении с углеродными волокнами [6] как в исходном состоянии, так и после анодного окисления и термообработки. Анодное окисление приводило к возрастанию относительной концентрации фенольных групп, после термообработки их концентрация уменьшалась при увеличении относительной концентрации карбонильных групп.

Для получения композитов на основе фторо-пласта использовали: смешивание порошка Ф-4ПН20 с многостенными УНТ в присутствии ПАВ; коагуляцию эмульсии фторопласта Ф-4Д на нанотрубках, горячее прессование.

Исследовались механические характеристики при сжатии (условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, модуль упругости E_c), термо-эдс и электросопротивление образцов с содержанием 5, 10, 15 и 20% МСНТ. Максимального значения механические характеристики достигали при концентрации МСНТ 15%. Значения $\sigma_{0,2}$ и E_c нанокомпозитов, полученных разными методами, промышленного композита Ф4К20 и фторопласта Ф4 и приведены в Таблице. Значительный разброс данных, возможно, свидетельствует о недостаточной однород-

ности образцов. Как видно из Таблицы, введение МСНТ во фторопластовую матрицу повышает как предел текучести, так и модуль упругости материала. Электрохимически обработанные нанотрубки повышают предел текучести, при этом модуль упругости практически не изменяется (рис.2).

Таблица. Механические характеристики Ф4, композитов Ф4-МСНТ и Ф4К20.

Материал/способ	$\sigma_{0,2}$, МПа	E_c , МПа
Композит/смешивание порошков Ф4 и МСНТ	13-18	700-1500
Композит/коагуляция Ф4Д на МСНТ	16-24	800-1300
Чистый Ф4	10,6	570
Промышленный композит Ф4К20	11,5	685

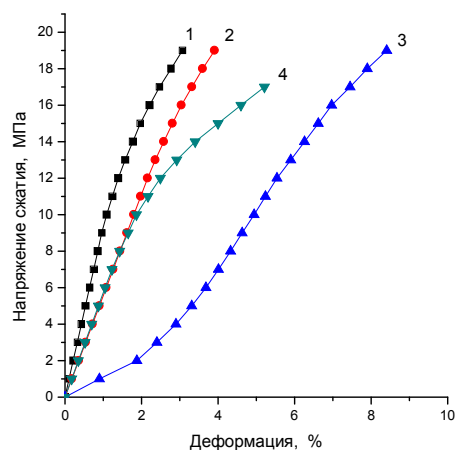


Рис. 2. Диаграммы сжатия образцов: 1 – Ф-4 – исходные МСНТ; 2- Ф-4 – окисленные МСНТ; 3 – Ф-4 – термообработанные МСНТ; 4 – фторопласт-4.

В то же время электрохимически окисленные и термически обработанные МСНТ резко изменяют прочность материала и характер его деформирования. Прочность снижается, а диаграмма деформирования приобретает S-образную форму, характерную для высокопористых ячеистых полимеров и пористых графитов.

В результате нагревания деформированных образцов Ф4-МСНТ в диапазоне температур от комнатной до 325°C их удельное электросопротивление (ρ) практически не изменяется, а дифференциальная по отношению к меди термо-ЭДС монотонно увеличивается.

В результате охлаждения, ρ увеличивается практически в 3 раза, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) становится отрицательным, несколько изменяется и характер зависимости $E_T(T)$.

После повторных циклов нагревания гистерезис на зависимостях $\rho(T)$ и $E_T(T)$ исчезает. Необратимый рост ρ после нагревания можно объяснить изменением дефектной структуры композита: увеличением концентрации пор и микротрещин вследствие различия термических коэффициентов расширения Ф4 и МСНТ и химического взаимодействия трубок с матрицей при повышенных температурах. Меньшие изменения E_T при термоциклировании обусловлены ее нечувствительностью к порам и микротрещинам.

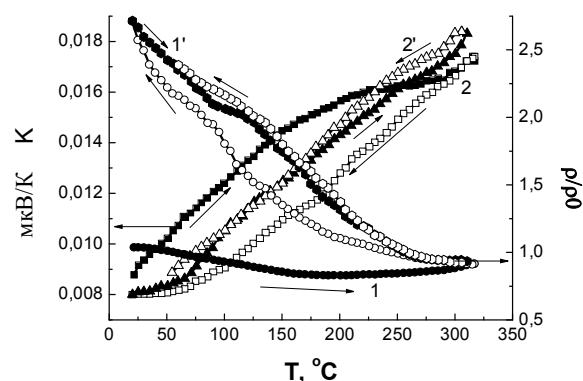


Рис. 3. Зависимости электросопротивления ρ (1, 1') и термо-ЭДС E_T (2, 2') нанокompозита Ф4-МСНТ от температуры нагревания и охлаждения (показано стрелками).

Выводы:

Армирование фторопласта 4 многостенными УНТ приводит к значительному увеличению механической прочности (~2 раза). Это свидетельствует о более высокой эффективности наноразмерного наполнителя.

Литература

1. Yaobang Zou, Yongcheng Feng, Lu Wang, Xiaobo Liu. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. Carbon 2004;42: 271-277.
2. Wenzhoug Tang, Michael H. Santare, Suresh G. Advani. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/ high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films. Carbon 2003;41:2779-2785.
3. Kin-Tak Lau, David Hui. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures. Carbon 2002;40: 1597-1617.
4. Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок. Деклараційний патент України 69292 А, C01B 31/00, 16.08.2004.
5. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлооксидных катализаторах. Журнал прикладной химии. (Россия) (В печати).

6. Yue Z.R., Jiang W., Wang L. et al. Surface Characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. Carbon 1999;37:1785-1796.