

На правах рукописи

Михалчан

Михалчан Анастасия Андреевна

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА,
НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров
и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лысенко Александр Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шамолина Ирина Игоревна

доктор химических наук, профессор
Мизеровский Лев Николаевич

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
(г. Иваново)

Защита состоится «27» декабря 2011 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Текст автореферата размещен на сайте СПбГУТД: <http://www.sutd.ru>

Автореферат разослан «24» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. Е. Рудин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Активное развитие производства и широкое применение полимерных композитов способно обеспечить не только стремительное инновационное развитие экономики страны, но и мировое технологическое и научно-техническое лидерство по ряду направлений. Одним из наиболее перспективных направлений исследований последних лет является создание полимерных композитов, наполненных наночастицами углерода (углеродными нанотрубками, нановолокнами, сажами, графенами и др.). Согласно теоретическим представлениям об уникальных свойствах углеродных нанообъектов, достижение высоких эксплуатационных показателей (в том числе электропроводности и прочности) композитов возможно при малых степенях наполнения. Однако на практике положительные результаты при введении наночастиц достигаются не всегда и характерны для узкого круга полимеров, что связано с недостатком знаний и их систематизации о морфологии и свойствах углеродных нанообъектов, трудностями выделения отдельных наночастиц из их агломератов, а также особенностями взаимодействия наночастиц между собой и с полимерной матрицей.

Созданию электропроводящих композитов на основе фторопластов посвящено крайне малое число работ, несмотря на их высокие эксплуатационные свойства (гидрофобность, термическую, атмосферную, радиационную и хемостойкость) и способность перерабатываться через расплав и раствор. В этой связи несомненной **актуальностью** обладает разработка компаундов и композитов на основе поливинилиденфторида и углеродных наночастиц.

Работа соответствует приоритетным направлениям науки и технологий в Российской Федерации, определенным «Стратегией инновационного развития РФ до 2020 года» и «Перечнем технологий, имеющих важное социально-экономическое значение или важное значение для обороны страны и безопасности государства (критические технологии)». Исследования проводились в рамках НИР СПГУТД по планам Министерства образования и науки РФ (2008 – 2011 гг.) и Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 годы», поддерживались грантом Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга (№ 2.5/03-06/018, 2010 г.) и грантами СПГУТД для аспирантов и молодых ученых (2009, 2010 гг.).

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке и изучении свойств композиционных материалов (КМ) на основе поливинилиденфторида, наполненного техническим углеродом (ТУ) и углеродными нанотрубками (УНТ).

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- анализ исследований в области получения и свойств полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок и других наночастиц,
- изучение морфологии, электрофизических свойств и способов диспергирования углеродных наночастиц с целью комплексной оценки их свойств,
- получение и изучение свойств пленочных КМ на основе поливинилиденфторида, наполненного углеродными наночастицами,
- получение и изучение свойств пористых токопроводящих гидрофобных КМ на основе углеродных волокнистых материалов и поливинилиденфторида, наполненного углеродными наночастицами.

Научная новизна работы

- Проведена всесторонняя оценка свойств углеродных наночастиц различной природы, позволяющая прогнозировать возможность их использования в полимерных нанокомпозитах.
- Получены экспериментальные данные, характеризующие взаимосвязь химического состава поверхности углеродных наночастиц и их электропроводности. Показано, что углеродные наночастицы являются темпорально неустойчивыми объектами, т.е. объектами, свойства которых, в частности электрические, способны изменяться во времени при экспозиции на воздухе.
- Установлены существенные различия между электрофизическими свойствами композитов, наполненных техническим углеродом и углеродными нанотрубками, что выражается в различном характере изменения электропроводности в зависимости от степени наполнения.
- Выявлены существенные различия в формирующейся надмолекулярной структуре полимера в зависимости от типа наполнителя, что отражается на изменении морфологии, деформационно-прочностных и термических свойств композитов.
- Предложен новый подход в получении пористых токопроводящих гидрофобных углерод-полимерных композитов, которые могут быть использованы в качестве газодиффузионных подложек водородных топливных элементов, основанный на использовании в качестве связующих поливинилиденфторида, наполненного углеродными наночастицами.

Практическая значимость и реализация результатов работы

- С использованием комплексного подхода определены морфологические, физические, сорбционные и электрические характеристики ряда промышленно выпускаемых в России, Белоруссии и Германии углеродных наночастиц, что позволяет прогнозировать не только свойства самих наночастиц, но и полимерных композитов на их основе и может служить базой для их паспортизации.
- Предложен метод модификации углеродных наночастиц, основанный на термообработке в инертной среде в интервале температур 600 – 1000 °С, позволяющий повысить их электропроводность.
- Сформулированы рекомендации по хранению углеродных наночастиц в инертной или защитной атмосфере во избежание процессов их самопроизвольного окисления до момента введения в полимерную матрицу.
- Разработан метод получения пленочных КМ, наполненных углеродными наночастицами.
- Показано, что использование углеродных нанотрубок определенной структуры позволяет повысить не только начальный модуль упругости, но и прочностные свойства композитов.
- Установлена возможность получения электропроводящих КМ (электропроводность выше 10^{-8} См/м) при степени наполнения УНТ 1% масс. (0,45 % об.) и более.
- Разработан способ получения пористых токопроводящих гидрофобных углерод-полимерных композитов, которые могут использоваться в качестве газодиффузионных подложек водородных топливных элементов. Показана возможность эффективного использования компаундов на основе поливинилиденфторида, на-

полненного углеродными наночастицами, в качестве связующих при создании пористых токопроводящих гидрофобных композитов.

- Разработанные технологии и материалы внедрены во ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» и ООО «НПК «Композит», что подтверждено соответствующими актами.

- Результаты исследований использованы при создании программы для ЭВМ и базы данных (получены свидетельства о государственной регистрации), а также включены в цикл лабораторных работ и лекционных курсов.

Достоверность полученных результатов

Подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современных методов и средств; сопоставимостью и соответствием данным экспериментально-теоретического характера других авторов; а так же широкой апробацией на всероссийских и международных семинарах и конференциях.

Личный вклад автора

На всех этапах выполнения работы автор принимал непосредственное участие в разработке концепции исследования, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: • Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности», Санкт-Петербург, 2008; • III Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии – в производство», Иваново, 2008; • 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», Saint-Petersburg, 2009; • Конференции молодых ученых по нанотехнологиям в рамках II Международного форума «РОСНАНО», Москва, 2009; • Конференции молодых ученых в рамках XVII Региональных Каргинских чтений, Тверь, 2010; • Международной конференции «Композит-2010», Саратов, 2010; • 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption «FOA10», Awaiji, Japan, 2010; • Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 2010.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 16 работах, из них 7 статей (в том числе 4 статьи в научных журналах из перечня ВАК РФ), 7 тезисов докладов на конференциях и два свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и базы данных.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников (180 наименований), 7 приложений. Работа изложена на 175 страницах без учета приложений, включает 50 рисунков и 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Дана краткая характеристика диссертационной работы, указаны её актуальность, научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Электропроводящие композиционные материалы с наноструктурными углеродными наполнителями

Проведен критический анализ существующих разработок в области получения композитов, наполненных углеродными наночастицами. Выявлено, что в основном исследования охватывают узкий круг полимеров (полиолефины, полиакрилонитрил, эпоксидные смолы и др.), нет единого мнения по вопросам улучшения физико-механических свойств композитов: введение углеродных наночастиц может как увеличивать, так и снижать прочностные характеристики композитов. Электрические свойства композитов зависят от электропроводности наполнителя, характера его распределения в полимере, степени наполнения. При этом необходимо учитывать склонность наночастиц к агломерации, их геометрические размеры, морфологию и чистоту.

Рассмотрение технических публикаций показало, что в настоящее время не существует системного подхода к описанию свойств углеродных наночастиц, что в особой мере относится к УНТ. В работах зачастую указываются теоретические значения характеристик наночастиц, которые не соответствуют реальным показателям их свойств. В этой связи необходим тщательный отбор углеродных наночастиц и комплексное изучение их свойств в сопоставимых условиях.

Следует отметить, что, несмотря на наличие значительного числа работ по модификации и очистке УНТ, практически отсутствуют работы, описывающие влияние физико-химических обработок на электропроводность наночастиц; в публикациях отсутствуют сведения об использовании токопроводящих компаундов в качестве связующих для получения КМ.

На основе проведенного анализа были сформулированы цель и задачи работы.

Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования

В качестве исследуемых объектов выступали технический углерод и углеродные нанотрубки, произведенные в России, Белоруссии и Германии – наполнители, фторопласт марки «Ф-2М» (поливинилиденфторид) - связующее. При разработке пористых токопроводящих КМ в качестве наполнителя использован нетканый материал из графитированных углеродных волокон на основе гидратцеллюлозного прекурсора.

В работе использован комплекс стандартных методов оценки электрофизических (диэлектрических свойств, удельного объемного электрического сопротивления и электропроводности), физико-механических и гидрофобных (краевой угол смачивания, водопоглощение) свойств и инструментальные методы исследования: электронная сканирующая микроскопия (JSM 6390, Япония); атомно-силовая микроскопия (платформа «ИНТЕГРА Прима», Россия), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Axis Ultra DLD, Великобритания); термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (Q - 1500 D, Венгрия); дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC 204 F1 Phoenix, Германия); рентгеноструктурный анализ (SEIFERT XRD-3003 TT, Германия).

Глава 3. Выбор полимерных связующих и наполнителей для получения гидрофобных, электропроводящих компаундов и композитов на их основе

С учетом аналитической и экспериментальной проработки в качестве полимерной матрицы был выбран поливинилиденфторид (ФП), растворимый в N, N-диметилформамиде (ДМФА), обладающий высокой гидрофобностью, хемо- и термостойкостью.

Свойства углеродных наночастиц

Проведено комплексное исследование свойств ряда промышленно выпускаемых углеродных наночастиц (табл. 1), что может быть положено в основу их паспортизации.

Табл. 1 – Свойства углеродных наночастиц

Объект	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	ω , %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	ρ_v , мОм·см
ТУ1 (Россия)	0,40±0,04	0,20±0,001	16±2	0,09±0,01	360±9
ТУ2 (Россия)	0,20±0,03	0,30±0,002	26±2	0,05±0,01	185±9
ТУ3 (Россия)	0,15±0,02	0,20±0,001	13±2	0,04±0,01	130±4
УНТ1 (Россия)	0,40±0,04	0,40±0,02	120±5	0,37±0,02	160±6
УНТ2 (Германия)	0,14±0,02	0,45±0,02	300±10	0,70±0,02	40±3
УНТ3 (Россия)	0,20±0,03	0,35±0,02	140±5	0,28±0,02	25±2
УНТ4 (Россия)	0,30±0,03	0,40±0,02	300±10	0,69±0,02	22±2
УНТ5 (Россия)	0,20±0,03	0,45±0,02	420±20	1,03±0,02	30±2
УНТ6 (Белоруссия)	0,24±0,03	0,40±0,02	150±5	0,38±0,02	120±4

$\rho_{\text{нас}}$ - насыпная плотность, ω – влажность, $S_{\text{уд}}$, - удельная поверхность, $V_{\text{общ}}$ - общий объем сорбционного пространства, ρ_v - удельное объемное электрическое сопротивление

Показано, что УНТ в силу структурных особенностей обладают большими, по сравнению с ТУ, объемами сорбционного пространства и величиной удельной поверхности, что может свидетельствовать в пользу их высокой сорбционной и адгезионной активности. Меньшие значения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) позволяют рассматривать УНТ как более перспективные, чем ТУ, наполнители для создания электропроводящих композиционных материалов.

В то же время УНТ обладают чрезвычайно сложной морфологией (рис.1), что приводит к заметным различиям в их способности диспергирования в жидких средах и образованию устойчивых суспензий.

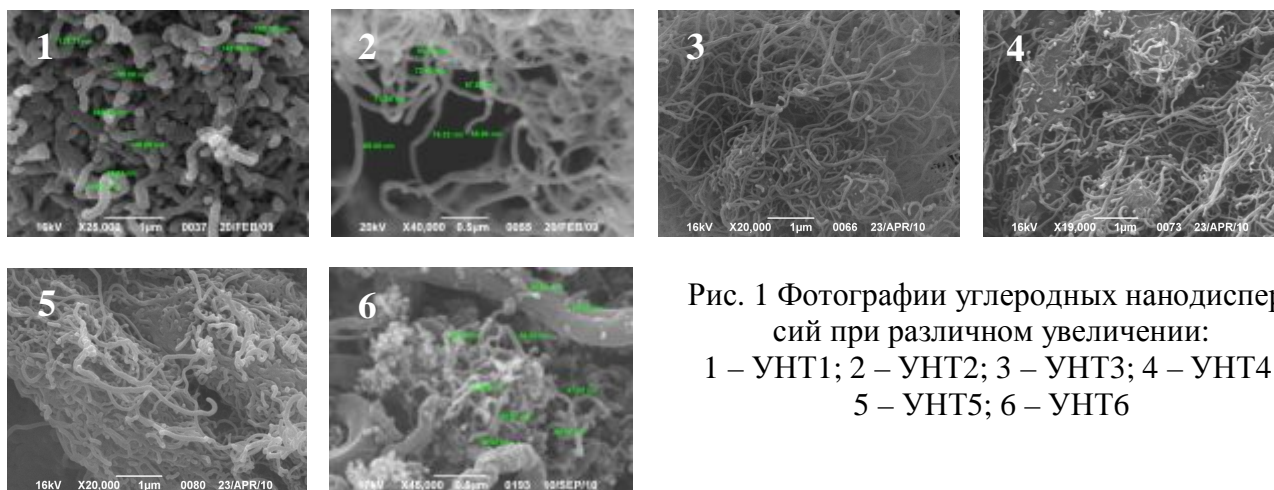


Рис. 1 Фотографии углеродных нанодисперсий при различном увеличении:
1 – УНТ1; 2 – УНТ2; 3 – УНТ3; 4 – УНТ4;
5 – УНТ5; 6 – УНТ6

Исследована возможность диспергирования агломератов УНТ с целью выделения отдельных наночастиц механически (в шаровой мельнице), химически (обработкой окислителями), электродуговым и ультразвуковым воздействием. Показано, что механическое и химическое воздействие приводят к еще большему компактированию («склеиванию») нанотрубок, электродуговое воздействие – к образованию плотных структур в виде волокон из сросшихся (спаянных) УНТ. Наиболее эффективным воздействием, приводящим к разрушению агломератов и выделению отдельных нанотрубок, является ультразвуковая обработка (рис. 2).

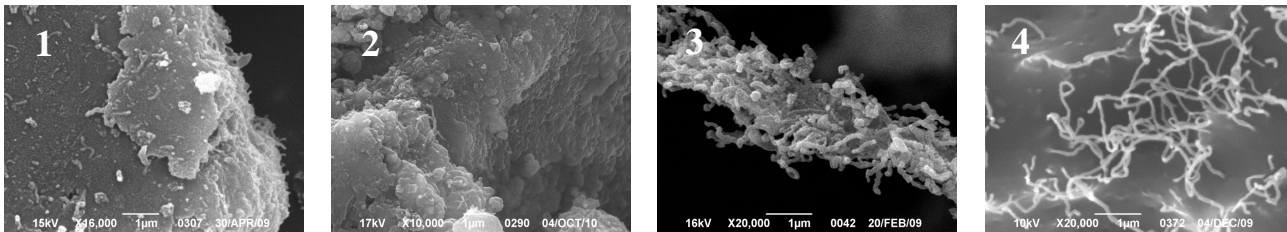


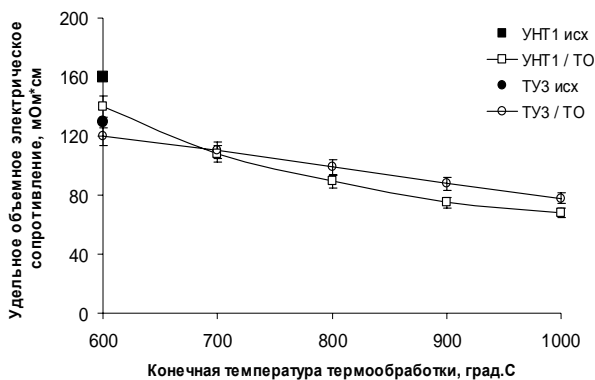
Рис.2 Фотографии УНТ1, подвергнутые: 1 – механическому, 2 – химическому, 3 – электродуговому, 4 – ультразвуковому воздействию

При помощи ультразвуковой обработки получены устойчивые равномерные суспензии ТУЗ и УНТ6 в ДМФА. В то же время для УНТ2 – УНТ5 характерно явление структурирования суспензий с образованием пространственных сеток из УНТ. В определенных случаях наблюдалось выпадение агломератов УНТ в осадок.

Используя комплексный подход в оценке свойств углеродных наночастиц и полученные данные о морфологических особенностях, размере индивидуальных частиц, величине ρ_v , диспергируемости и устойчивости их суспензий в ДМФА, в качестве наиболее предпочтительных наполнителей для получения полимерных компаундов и композитов были выбраны ТУЗ и УНТ6. Следует отметить, что отобранные наполнители имели относительно высокие значения ρ_v , что заставило искать пути его снижения.

Модификация углеродных наночастиц

Серия проведенных экспериментов показала возможность снижения удельного объемного сопротивления углеродных наночастиц в 1,5 - 2 раза путем их термообработки (ТО) в инертной среде при температурах 600 – 1000 °С (рис. 3).



В тоже время было обнаружено, что углеродные наночастицы являются темпорально неустойчивыми, т.е. их свойства (в частности, электрические) самопроизвольно изменяются во времени при экспозиции на воздухе (рис. 4).

Рис.3 Зависимость ρ_v углеродных материалов от конечной температуры термообработки (КТТО)

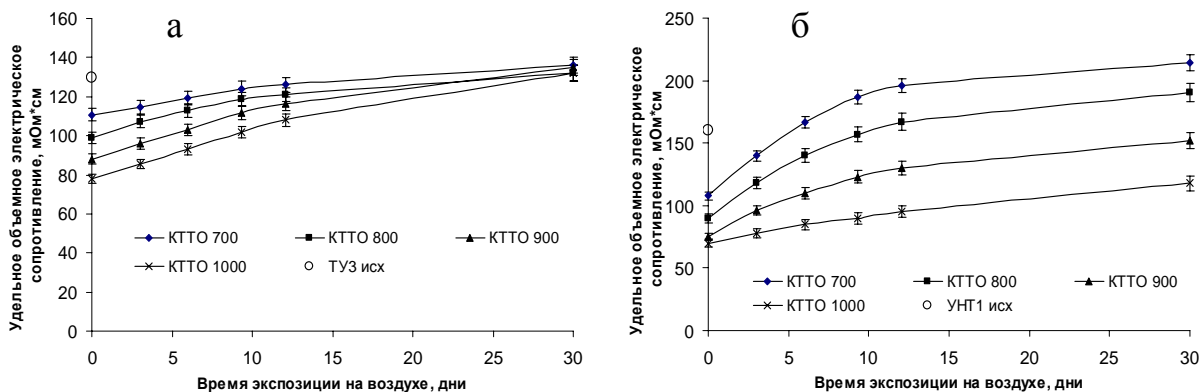


Рис.4 Зависимость ρ_v ТУ (а) и УНТ (б), прогретых при различных КТТО, от времени экспозиции на воздухе

За 1 месяц экспозиции на воздухе ρ_v ТУ достигало значения, соответствующего ρ_v ТУ до ТО (130 мОм·см) (рис. 4а), а ρ_v УНТ в некоторых случаях превысило исходное значение (рис. 4б).

Было высказано предположение о взаимосвязи химического состава поверхности и ρ_v углеродных наночастиц, экспериментальное подтверждение которого получено путем исследования ТУ и УНТ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве иллюстраций на рис. 5 представлены спектры УНТ1, снятые после термообработки (ТО) при 800°C и после экспозиции на воздухе.

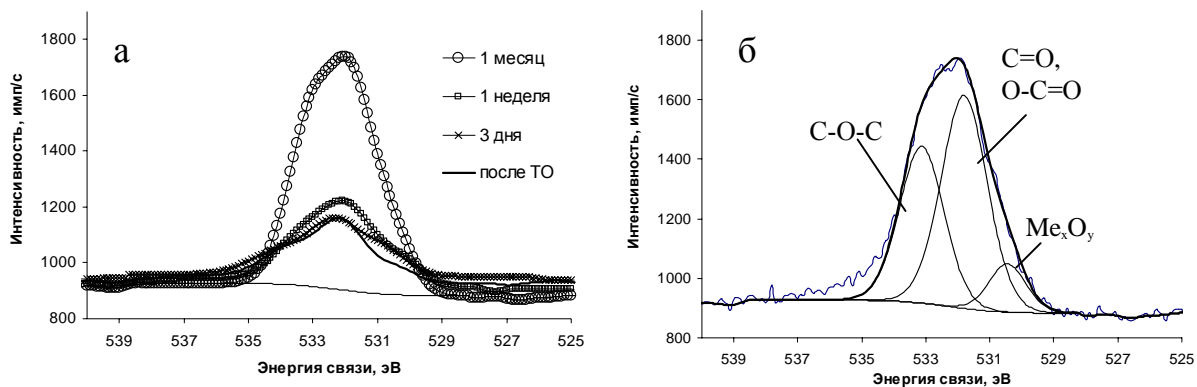


Рис. 5 Спектры высокого разрешения УНТ1, снятые в течение различного времени экспозиции на воздухе после ТО (а), развернутый спектр, снятый через 1 месяц после ТО (б)

Экспериментальные данные показывают, что ТО приводит к значительному снижению содержания кислорода на поверхности углеродных наночастиц (почти в 2 раза для ТУ3 и более, чем в 3 раза в случае УНТ1), при этом ρ_v также снижается (табл. 2). С увеличением времени экспозиции на воздухе возрастает общее количество кислорода на поверхности наночастиц, что сопоставимо с увеличением их ρ_v во времени.

Табл. 2 Изменение химического состава поверхности и ρ_v углеродных наночастиц в результате термообработки и последующей экспозиции на воздухе

Образец	Параметр	до ТО	после ТО	Время экспозиции, дни		
				3	7	30
ТУ3	[O], ат. %	1,5	0,8	0,9	1,0	1,2
	ρ_v , мОм·см	130	100	108	113	132
УНТ1	[O], ат. %	3,2	1,0	1,1	1,6	4,6
	ρ_v , мОм·см	160	90	120	140	190

[O] – содержание кислорода на поверхности наночастиц, атомные %

Полученные данные свидетельствуют о том, что кислородсодержащие функциональные группы на поверхности наночастиц препятствуют их электрическому контакту, являясь изоляторами. Такой эффект наблюдался для всех исследуемых наночастиц.

На основании проведенных исследований предложен новый метод модификации углеродных наночастиц с целью повышения их электропроводности, а также сформулированы рекомендации по хранению наночастиц в инертной или защитной атмосфере до момента их использования.

Глава 4. Получение и свойства пленочных композиционных материалов на основе поливинилиденфторида

Пленочные КМ получали методом полива на подложку жидкого компаунда, приготовленного путем растворения полимера в суспензии углеродных наночас-

тиц в ДМФА. Для получения суспензий и диспергирования наполнителя в растворах полимера использовали ультразвуковую обработку. Путем изменения технологических параметров (рабочей частоты и времени воздействия ультразвука, концентрации полимера в компаунде, типа наполнителя, степени наполнения) при контроле температуры и времени сушки были получены пленочные композиты с различной толщиной, физико-механическими и электрофизическими свойствами.

Физико-механические свойства КМ

Исследования деформационно-прочностных свойств пленочных КМ показали, что использование в качестве наполнителя УНТ6 позволяет повысить прочность на 30 %, начальный модуль упругости почти в 2 раза при степени наполнения 5 % масс. (рис. 6).

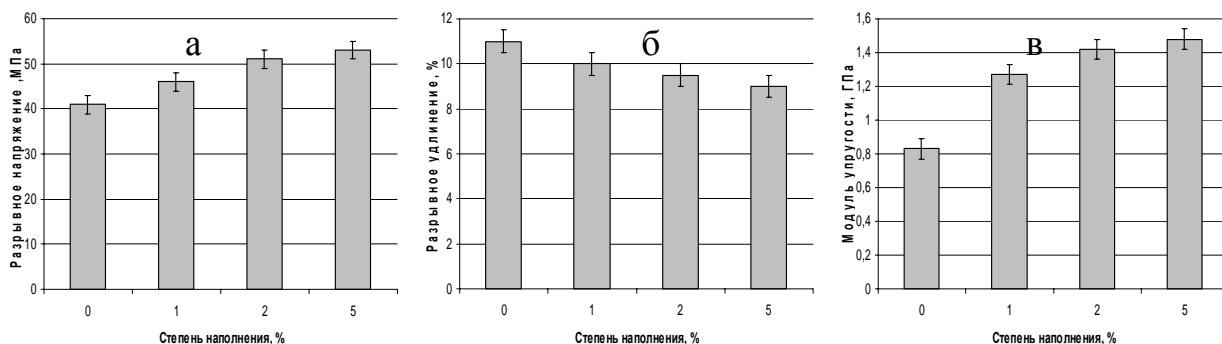


Рис.6 Зависимость деформационно-прочностных характеристик

а) разрывного напряжения, б) разрывного удлинения, в) модуля упругости от степени наполнения композита

Увеличение прочностных характеристик КМ может быть обусловлено формированием армирующей сетки из наночастиц в объеме полимерной матрицы, взаимодействием между полимерной матрицей и наночастицами, а так же структурными изменениями полимера, происходящими в присутствии наночастиц.

Показано, что наполнение полимера окисленными УНТ6 приводит к снижению прочности КМ, что позволяет высказать предположение о том, что взаимодействие между неокисленными УНТ и ФП более выражено и является результатом сложных по природе взаимодействий положительно заряженной электронодонорной поверхности УНТ и молекулами электроноакцепторного электроотрицательного полимера.

Использование в качестве наполнителя ТУЗ привело к незначительному снижению прочности КМ, что может быть связано со структурными изменениями полимерной матрицы. В случае наполнения УНТ1 и УНТ5 прочность КМ снизилась существенно, что может объясняться сложностями их диспергирования в полимерной матрице, обусловленными морфологическими особенностями.

Электрофизические свойства КМ

Введение в полимер 5 % масс. ТУЗ или УНТ6 позволяет повысить электропроводность КМ на 7 порядков по сравнению с ненаполненным полимером (рис. 7). При этом перколяционное изменение электропроводности КМ, наполненных ТУЗ, происходит при содержании наполнителя выше 1,5 % масс.

В то же время для КМ, наполненных УНТ6, значительное увеличение электропроводности наблюдается уже при степени наполнения 0,2 % масс. (0,09 % об.), при введении 1 % масс. (0,45 % об.) электропроводность возрастает на 3 порядка и достигает 10^{-8} См/м, что свидетельствует об электропроводящих свойствах таких КМ.

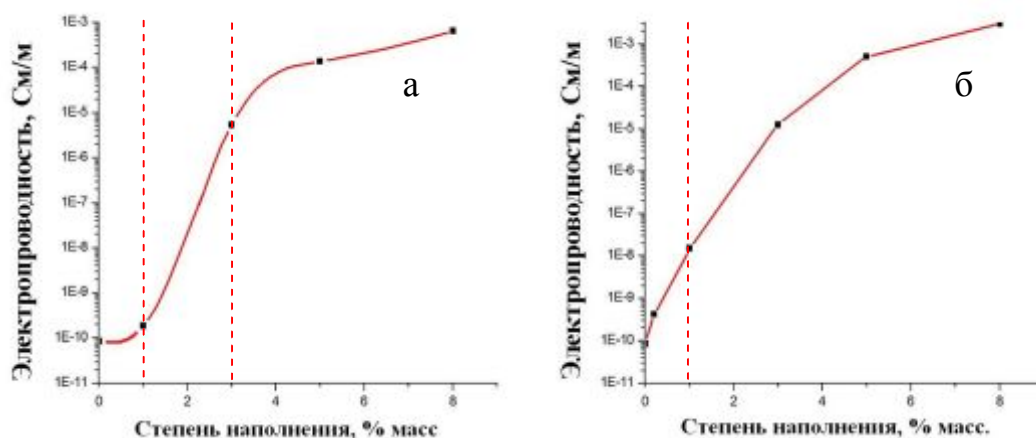


Рис. 7 Зависимость электропроводности композиционных материалов, наполненных ТУЗ (а) и УНТ6 (б) от степени наполнения

Электропроводность КМ может быть обусловлена как образованием токопроводящей сети из частиц наполнителя, что было подтверждено для КМ, наполненных УНТ6, при помощи электростатической силовой микроскопии, так и эффектами туннелирования, что отражается в очень низком пороге перколяции КМ, наполненных УНТ6.

Термические свойства КМ

Введение УНТ6 в полимерную матрицу стабилизирует структуру композита, что выражается в снижении усадки и изменения толщины при прогреве образца. Подобный результат важен с технической точки зрения в случае эксплуатации получаемых КМ при температуре в интервале 100 – 140 °С.

Дериватографические исследования показали, что композиты, содержащие в своей структуре углеродные наночастицы, более термостойки по сравнению с ненаполненным полимером, что выражается в увеличении температур начала интенсивной потери массы от 430 °С для пленки из ненаполненного ФП до 485 °С (5% ТУЗ) и до 440 °С (5% УНТ6) и максимального тепловыделения в процессе термодеструкции от 530 °С для ФП до 585 °С (5% ТУЗ) и 540 °С (5% УНТ6). Для КМ, наполненных частицами ТУЗ, термостойкость возрастает с увеличением степени наполнения, для КМ, наполненных УНТ, снижается. Подобное отличие может быть обусловлено различием в теплопроводности углеродных наполнителей. В пользу этого говорят исследования, проведенные с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 8, табл. 3).

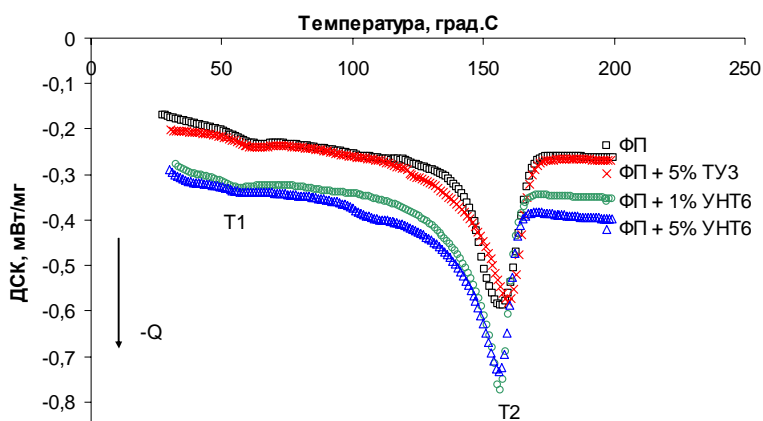


Рис.8 ДСК-кривые для ненаполненного ФП и композитов на его основе, наполненных ТУЗ и УНТ6

Анализ результатов показывает, что для КМ, наполненных УНТ6, наблюдается смещение характеристических температур фазовых переходов в область более низких значений (рис. 8), в отличие от КМ, содержащих ТУЗ.

Табл. 3 Характеристические температуры, величины теплоемкостей и тепловых эффектов фазовых переходов ненаполненного образца и композитов на его основе

Образец	T ₁ , °C	ΔC _p , Дж/(г·K)	T ₂ , °C			Тепловой эффект, Дж/г
			начало	пик	конец	
ФП исх	54,9	0,092	139	157	168	33,1 ± 1
ФП + 5% ТУЗ	54,9	0,104	140	159	168	40,5 ± 1
ФП + 1% УНТ6	51,3	0,074	136	156	162	38,6 ± 1
ФП + 5% УНТ6	50,9	0,047	96	156	163	36,6 ± 1

T₁ – температура перегиба кривой при фазовом переходе второго рода

Приведенные в табл. 3 данные по изменению теплоемкости фазового перехода, а так же характеристических температур фазовых переходов могут свидетельствовать о многообразной надмолекулярной структуре полимера, на образование которой оказывают влияние углеродные наночастицы.

При помощи атомно-силовой микроскопии показано, что введение в ФП углеродных нанотрубок существенно изменяет его надмолекулярную структуру, вызывает образование большого числа мелких сферолитов (рис. 9), что приводит к уширению интервала плавления образца (рис. 8, кривая ФП+5% УНТ6). УНТ6 являются активным наполнителем (нуклеантом), вызывают интенсивное структурообразование и формирование упорядоченных областей вдоль своей поверхности.

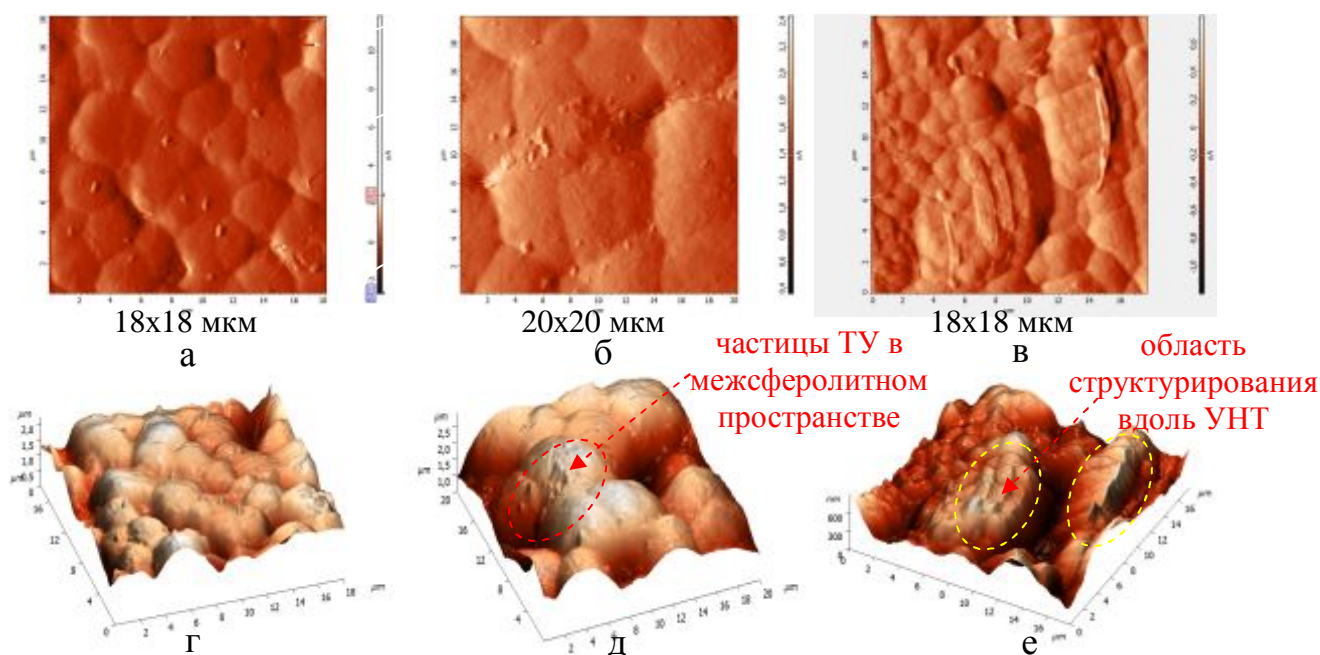


Рис. 9 2D и 3D-визуализация поверхности пленки из ненаполненного полимера (а, г), пленки, содержащей 5 % ТУЗ (б, д), пленки, содержащей 5 % УНТ6 (в, е)

Образующаяся мелкосферолитная структура полимера способствует и увеличению прочностных свойств композитов, наряду с эффектом от взаимодействия между наночастицами и полимером.

Как показал рентгеноструктурный анализ, влияние углеродных нанотрубок на структуру образцов проявляется уже при степенях наполнения 1 %. Полимер характеризуется конформационным набором макромолекул в α (свернутая спираль) и β (растянутый плоский зигзаг) форме. При этом поперечный размер первичных кристаллов составляет 4 нм и не изменяется при введении УНТ. В тоже время на размер и количество образующихся сферолитов влияет тип наполнителя (рис. 9).

Введение в ФП УНТ с определенным набором характеристик позволило получить электропроводящие КМ с повышенными прочностными характеристиками.

Глава 5. Использование токопроводящих компаундов на основе поливинилиденфторида для получения пористых композитов на основе углеродных волокнистых материалов

Наиболее известная в настоящий момент технология получения газодиффузионных подложек (ГДП) водородных топливных элементов с протонпроводящей полимерной мембраной базируется на получении углерод-углеродных пористых композитов (УУКМ). Данная технология состоит, по меньшей мере, из 7-8 технологических стадий и включает такие высокотемпературные процессы, как карбонизация и графитация, кроме того, полученный композит должен быть подвергнут гидрофобизации (рис. 10 а).

Предложен способ получения пористых композитов, не требующий высокотемпературных обработок и проведения дополнительной гидрофобизации, основанный на создании углерод-полимерных материалов с использованием в качестве связующих токопроводящих гидрофобных компаундов на основе ФП и углеродных нанотрубок (рис. 10 б). Свойства полученных пористых углерод-полимерных композитов представлены в табл. 4.

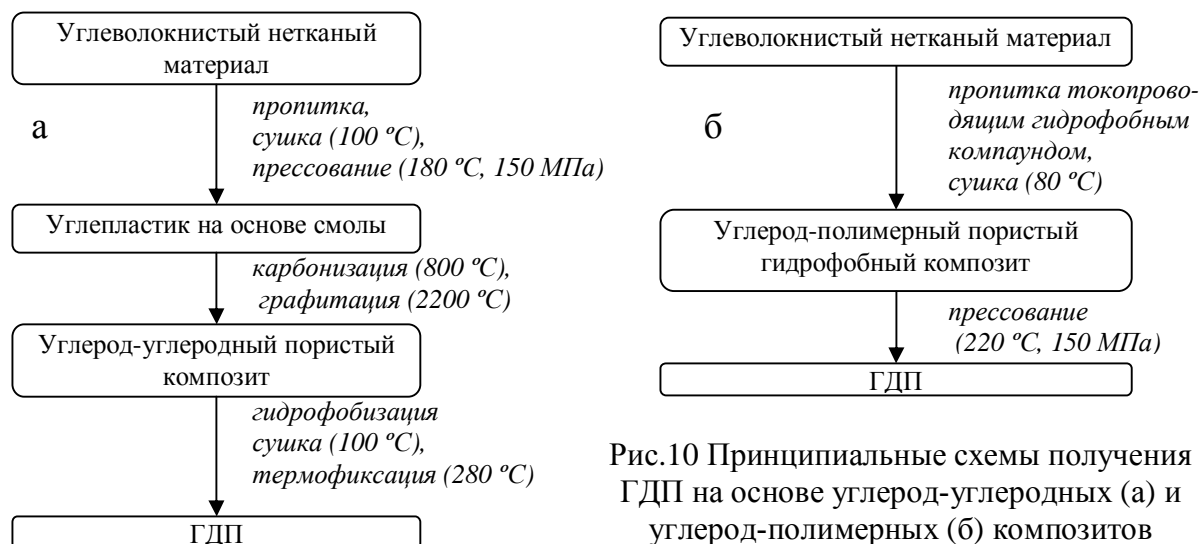


Рис.10 Принципиальные схемы получения ГДП на основе углерод-углеродных (а) и углерод-полимерных (б) композитов

Табл.4 Свойства углерод-полимерных композитов

СП, %	Связующее	S, г/м ²	P, %	ρ _v , мОм·см	θ, °	W, %
10 ± 0,2	ФП	140 ± 5	65 ± 3	130 ± 3	104 ± 5	5,4
	ФП+ 5 % УНТ6	135 ± 5	65 ± 3	97 ± 2	106 ± 5	6,6
13 ± 0,3	ФП	140 ± 5	55 ± 2	130 ± 3	119 ± 10	3,8
	ФП+ 5 % УНТ6	145 ± 5	55 ± 2	94 ± 2	126 ± 10	3,6
15 ± 0,3	ФП	150 ± 5	45 ± 2	130 ± 3	130 ± 10	3,6
	ФП+ 5 % УНТ6	155 ± 5	45 ± 2	90 ± 2	134 ± 10	3,4
ГДП на основе УУКМ		80 - 300	45 - 70	30 - 60	100 - 120	—

СП – степень пропитки (масса нанесенного компаунда по отношению к массе нетканого материала, %); S – поверхностная плотность; P – пористость; θ – краевой угол смачивания поверхности образца; W – водопоглощение; ρ_v исходного углеволокнистого нетканого материала составляет 244 ± 3 мОм·см

Данные исследований показывают, что использование разработанных компаундов на основе поливинилиденфторида позволяет получать электропроводящие углерод-полимерные пористые композиты с высокой гидрофобностью ($\theta > 100^\circ$), с сопоставимыми со значениями для ГДП на основе УУКМ величинами поверхностной плотности (135 - 155 г/м²), пористости (45 - 65 %) и удельного объемного электрического сопротивления (не превышает 90 мОм·см при степени пропитки 15%).

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ

✓ Показана целесообразность использования комплексного подхода в оценке свойств углеродных наночастиц и их выборе при разработке композитов с прогнозируемыми характеристиками. Установлены морфологические особенности, электрофизические, сорбционные и другие свойства ряда промышленно выпускаемых углеродных наночастиц (табл.1).

✓ Показана взаимосвязь химического состава поверхности и удельного объемного электрического сопротивления углеродных наночастиц. С уменьшением количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных наночастиц их удельное объемное электрическое сопротивление снижается в 1,5 - 2 раза. На основании проведенных исследований предложен метод модификации углеродных наночастиц, основанный на изменении химического состава их поверхности, позволяющий повысить их электропроводность путем термообработки в инертной среде в интервале температур 600 – 1000 °С. Сформулированы рекомендации по хранению наночастиц в защитной атмосфере с целью предохранения от самопроизвольного окисления до момента введения в полимерную матрицу.

✓ Разработаны пленочные композиционные материалы на основе поливинилиденфторида, технического углерода, углеродных нанотрубок. Выявлена взаимосвязь между типом углеродного наполнителя и прочностными, электрофизическими свойствами, термостойкостью и морфологией композитов. Использование УНТ6 позволяет повысить разрывное напряжение на 30 %, модуль упругости почти в 2 раза, а также термостабильность КМ. С использованием УНТ6 получены электропроводящие КМ, резкий рост электропроводности которых наблюдается уже при степени наполнения 0,2 % масс. (0,09% об.).

✓ Предложен новый способ получения пористых, токопроводящих, гидрофобных материалов, которые могут быть использованы в качестве газодиффузионных подложек водородных топливных элементов, основанный на использовании в качестве связующих разработанных полимерных компаундов. Показано, что полученные материалы по своим характеристикам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам такого рода: пористость 45 – 65 %, поверхностная плотность 135 – 155 г/м², удельное объемное электрическое сопротивление 90 – 100 мОм·см, краевой угол смачивания более 100°.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ

Статьи в изданиях из перечня ВАК РФ:

1. Лысенко А.А., Петров А.А., Михалчан А.А. Углеродные нанотрубки – наполнители для композиционных материалов. Свойства и подготовка к использованию // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. - №3 (6). – С. 70 – 77.

2. Лысенко А.А., Петров А.А., Михалчан А.А. Композиционные материалы с углеродными нанотрубками. Способы получения и свойства // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. - №3 (6). – С. 67 – 70.

3. Михалчан А.А., Лысенко А.А., Лысенко В.А. Электропроводящие композиты на основе нано- и микродисперсий углерода // Дизайн. Материалы. Технология. – 2008. - №4 (7). – С. 35 – 39.

4. Углеродные нанотрубки: морфология и свойства / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, Н.Ш. Мурадова [и др.] // Химические волокна. – 2010. - №5. – С. 18 – 22.

Статьи в журналах и научных сборниках:

5. Механические и термомеханические свойства наноструктурных композитов на основе поливинилиденфторида / А.А. Михалчан, А.А. Лысенко, В.Г. Тиранов [и др.] // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. Вып. 16 – С. 129 – 135.

6. Нанокompозиты для водородных топливных элементов / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, О.В. Мельник [и др.] // Вестник СПГУТД. – 2010. – №1 (19). – С. 28 – 32.

7. Углерод-углеродные и углерод-полимерные композиты для водородных топливных элементов / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, П.Ю. Сальникова [и др.] // Сборник докладов Международной конференции «Композит-2010». – Саратов: СГТУ, 2010. – С.49 – 52.

Тезисы докладов и материалы конференций:

8. Михалчан А.А., Куваева Е.П., Лысенко В.А. Электропроводность фторполимерных композитных пленок // Всероссийская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности» (Дни науки – 2008): тезисы докладов – СПб: СПГУТД, 2008. – С. 143

9. Михалчан А.А., Лысенко В.А., Лысенко А.А. Токопроводящие компаунды для модификации поверхности углеродных волокнистых материалов // III Международная научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии – в производство» («Текстильная химия – 2008»): тезисы докладов – Иваново, 2008. – С. 57 – 58.

10. Михалчан А.А., Лысенко В.А., Лысенко А.А. Влияние различных обработок на электрическое сопротивление углеродных нанотрубок // Book of Abstracts of invited lectures and contributed papers. 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, St. Petersburg, 2009. P. 57.

11. Михалчан А.А., Лысенко А.А. Разработка электропроводящих наноструктурных компаундов и композиционных материалов для водородных топливных элементов // Сборник трудов Второго Международного форума – Конференции молодых ученых по нанотехнологиям, Роснано, Москва, 6-8 октября 2009. С. 731 – 733.

12. Михалчан А.А. Наномодифицированный фторопласт – связующее для углерод-полимерных композитов // Сборник трудов XVII Региональных Каргинских чтений. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – С.59.

13. Лысенко В.А., Михалчан А.А., Лысенко А.А. Влияние высокотемпературной обработки на химию поверхности, электрические и адсорбционные свойства углеродных нанодисперсий и активированных волокон // Book of Abstracts. 10th. International Conference on Fundamentals of Adsorption. Awaji, Hyogo, Japan, 2010 – P. 381.

14. Лысенко В.А., Михалчан А.А., Сальникова П.Ю. Наномодифицированный поливинилиденфторид – связующее для углерод-полимерных композитов // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов». – Санкт-Петербург: изд-во СППУ, 2010. – С.437 – 438.

Свидетельства об интеллектуальной собственности:

15. Св-во гос. рег. прогр. для ЭВМ 2010611564, Российская Федерация. Системное проектирование газодиффузионных подложек топливных элементов / В.А. Лысенко, М.И. Корзина, А.А. Михалчан [и др.]; правообладатель ГОУВПО СПГУТД. – Заявка № 2009617607, дата поступл. 31.12.2009, дата регистр. 26.02.2010.

16. Св-во гос. рег. базы данных 2010620174, Российская Федерация. Компоненты системы проектирования газодиффузионных подложек топливных элементов / В.А. Лысенко, М.И. Корзина, А.А. Михалчан [и др.]; правообладатель ГОУВПО СПГУТД. – Заявка № 2010620020, дата поступл. 11.01.2010, дата регистр. 09.03.2010.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и научные консультации Щукареву А.В., Солнышкину А.В., Баранникову В.П., Серцовой А.А., а так же профессору кафедры сопротивления материалов СПГУТД Тиранову В.Г. и заведующему кафедрой профессору Цобкалло Е.С.

Подписано в печать 18.11.2011. Формат 60x90/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,0.

Тираж 100 экз. Заказ ____.

Отпечатано в типографии ООО «Адмирал»
199048, Санкт-Петербург, В. О., 6-я линия, д.59, корп. 1, оф. 40Н