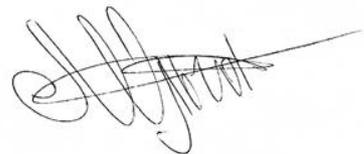


На правах рукописи



Москалюк Ольга Андреевна

Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями

Специальности:

05.19.01 – Материаловедение производств текстильной и лёгкой промышленности

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов;

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2012г.

Работа выполнена на кафедре Сопротивления материалов в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» и в лаборатории механики полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт высокомолекулярных соединений» Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук
Юдин Владимир Евгеньевич;

Научный консультант – доктор технических наук, профессор
Цобкалло Екатерина Сергеевна

Официальные оппоненты: Шляхтенко Павел Григорьевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», ведущий научный сотрудник;
Марихин Вячеслав Александрович, доктор физико-математических наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 25 сентября 2012г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.236.01 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, 18, ауд.241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

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

Автореферат разослан 15 августа 2012г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Рудин Александр Евгеньевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для перехода текстильного материаловедения на новый уровень научных знаний и создания отечественной конкурентоспособной продукции необходимо разрабатывать текстильные материалы, обладающие комплексом специальных свойств, в том числе антистатическими. Текстильные материалы с антистатическими свойствами используются везде, где есть опасность накопления и разряда статического электричества, которое может привести к пожарам и взрывам. Такие материалы могут быть использованы также при разработке конструкций, экранирующих электромагнитные поля. Одним из возможных путей получения антистатических волокон является введение в полимерную матрицу углеродных наполнителей. В последнее время внимание технологов обращено на углеродные нанонаполнители, обладающие уникальными свойствами: фуллерены, нанотрубки, нановолокна и пр. Однако, до сих пор остаётся актуальной задача получения высокопрочных композитных волокон с данными типами наполнителей, а также изучения влияния структуры разрабатываемых волокон на их свойства.

Цель работы состоит в получении новых композитных волокон на основе полипропиленовой (ПП) матрицы, наполненной углеродными наночастицами различной формы, изучении взаимосвязи электропроводящих и механических свойств со структурой полученных волокон и оценке возможности использования этих материалов как антистатических.

Основные задачи работы:

— Разработать эффективный способ получения композитных антистатических волокон на основе ПП матрицы;

— Получить модельный ряд образцов волокон неориентированных и подвергнутых ориентационной вытяжке, а также с различным содержанием электропроводящих наполнителей: технического углерода (ТУ), углеродных нановолокон (УНВ), многостенных (МСУНТ) и одностенных (ОСУНТ) нанотрубок;

— Установить влияние типа, концентрации наполнителей и степени вытяжки на электропроводящие и механические свойства наполненных углеродными наночастицами волокон;

— Провести комплексное исследование структуры полученных композиционных волокон;

— Установить взаимосвязь механических характеристик со структурными особенностями ПП волокон, наполненных углеродными наночастицами;

— Разработать структурные модели и способы описания электропроводящих свойств композитных волокон в зависимости от типа и концентрации наполнителя.

Научная новизна работы:

— Выявлены закономерности изменения электропроводящих и механических свойств композитных волокон, полученных на основе ПП матрицы, в зависимости от концентрации и типа электропроводящего наполнителя;

— Разработаны структурные модели и способы описания электропроводящих свойств композитных волокон, полученных на основе ПП матрицы и углеродных наночастиц различной формы;

— Установлено, что ориентационная вытяжка несколько снижает электропроводность композитных волокон, что может быть вызвано разрывом проводящих цепочек в направлении вытяжки;

— Показано, что выявленные различия механических свойств наполненных волокон связаны с размерами, формой, характером диспергирования и ориентацией в полимере углеродных частиц;

— Показано, что наиболее высокие прочностные свойства характерны для композитных волокон, наполненных малым количеством (концентрация не превышает единицы процентов) углеродных наночастиц трубчатой формы.

Практическая значимость работы:

— Получены антистатические волокна с улучшенными прочностными свойствами на основе ПП матрицы, наполненной углеродными наночастицами;

— Определены пороговые значения концентраций углеродных нанонаполнителей, выше которых полученные волокна обладают антистатическими свойствами: для технического углерода - $K_{ТУ}=10-20$ мас.%; для нановолокон - $K_{УНВ}=1-3$ мас.%, для нанотрубок - $K_{МСУНТ}=0.5-1$ мас.% (для МСУНТ);

— Установлено, что при введении максимальных концентраций наполнителей можно достичь следующих значений удельного электрического сопротивления ПП волокон: $\rho_v=3,2 \cdot 10^4$ Ом·м (при $K_{ТУ}=40$ мас.%; $\rho_v=1,1 \cdot 10^2$ Ом·м (при $K_{УНВ}=20$ мас.%; $\rho_v=2,4$ Ом·м (при $K_{МСУНТ}=6$ мас.%) и $\rho_v=1,2 \cdot 10^7$ Ом·м (при $K_{ОСУНТ}=1$ мас.%)

— Разработана методика ультразвукового анализа модуля упругости композитных волокон;

— Полученные в работе результаты использованы на ряде предприятий, производящих текстильные материалы.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждается достаточным количеством выборок, согласованностью экспериментальных исследований и теоретических расчетов, широким апробированием результатов работы.

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены на V международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция - 2010» (СПб, 2010г.); Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности» (СПб, 2010); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий-2010» (г. Саратов, 2010); Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (ПОИСК – 2011 и ПОИСК-2012, г. Иваново); XVII региональной конференции «Физико-химия полимеров» (Тверь, 2011г.); VII-VIII Всероссийских олимпиадах и семинарах с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (СПГУТД, май 2011г. и 2012г.); XII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011) (СПб, РГПУ им. А.И. Герцена, 2011); 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (СПб, ИВС РАН, 2011г.); на научных семинарах лаборатории механики ориентированных полимеров СПГУТД

и лаборатории механики полимеров и композиционных материалов ИВС РАН.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, 5 из них в изданиях из перечня ВАК, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 6 глав, выводы, список использованных источников (249 наименований), 2 приложения. Работа изложена на 208 страницах, содержит 71 рисунок и 15 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы работы.

Первая глава содержит обзор публикаций, имеющихся в настоящее время о свойствах электропроводящих углеродных наночастиц, особенностях строения, получения и физико-механических свойствах нанокомпозитов на основе ПП. Показано, что вопрос взаимосвязи электропроводящих и механических свойств композитных волокон, полученных на основе ПП матрицы и углеродных наночастиц различной формы, с их структурой изучен недостаточно полно. В частности, практически отсутствуют систематические данные о влиянии осевого отношения и концентрации углеродных наночастиц, а также ориентационной вытяжки на структуру композитных ПП волокон, наполненных дисперсными частицами, и, соответственно, на их электропроводящие, механические и др. физические характеристики. Достаточно актуальным остается и вопрос о химической модификации поверхности углеродных нанотрубок, позволяющей улучшить адгезию частиц с ПП матрицей, что в свою очередь скажется на свойствах композитных волокон. На основании литературного обзора в данной главе сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию используемых материалов, способу получения волокон, методам исследования их структуры и свойств.

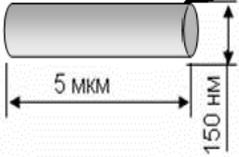
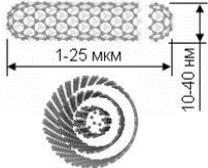
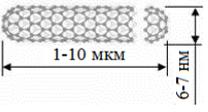
Исходные материалы матрицы и наполнителей. В качестве матрицы композитных волокон использовался изотактический ПП марки Бален 01270 (ОАО «Уфаоргсинтез», г.Уфа). в гранулах (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства изотактического полипропилена марки Бален 01270

№	Наименование показателя, единицы измерения	Норма для марки
1	Показатель текучести расплава, г/10мин	22-30
2	Массовая доля изотактической фракции, %, не менее	95,0
3	Плотность, г/см ³	0,90—0,91
4	Температура плавления, °С	160—170
5	Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹² —10 ¹⁶

В качестве электропроводящих наполнителей использовались следующие углеродные наночастицы (таблица 2): технический углерод П-805Э (ОАО «Ивановский техуглерод и резина», Ивановская обл.); углеродные нановолокна VGCF-H (Showa Denko K.K., Япония); многостенные углеродные нанотрубки STube-100 (CNT Co., Корея) и одностенные углеродные нанотрубки ОСУНТ-60 (ИПХФ РАН, г.Черноголовка).

Таблица 2 – Свойства электропроводящих углеродных нанонаполнителей

Наименование показателя, единицы измерения	Технический углерод П-805Э	Углеродные нановолокна VGCF	Многостенные углеродные нанотрубки, CTube-100	Одностенные углеродные нанотрубки, ОСУНТ-60
Форма и размеры наночастиц				
Осевое. отнош., отн. ед.	~1	~30	≤1000	> 350
Модуль упругости одиночной частицы, ГПа	~15	500*	800-900 *	1000-1500*
Уд. электрич. сопротив, Ом·м	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-3}$	
* вдоль оси волокна				

Технология получения волокон. В данной работе был проведен подбор технологических режимов получения композитного волокна: время и температура смешения, скорость вращения шнеков, скорость охлаждения композита и степень ориентационной вытяжки. Изготовление композитных волокон осуществлялось по расплавной технологии путем диспергирования наполнителей в расплав ПП. Исходные гранулы ПП измельчались с помощью аналитической мельницы ИКА А11 до состояния порошка с характерным размером частиц менее 1 мкм. Затем

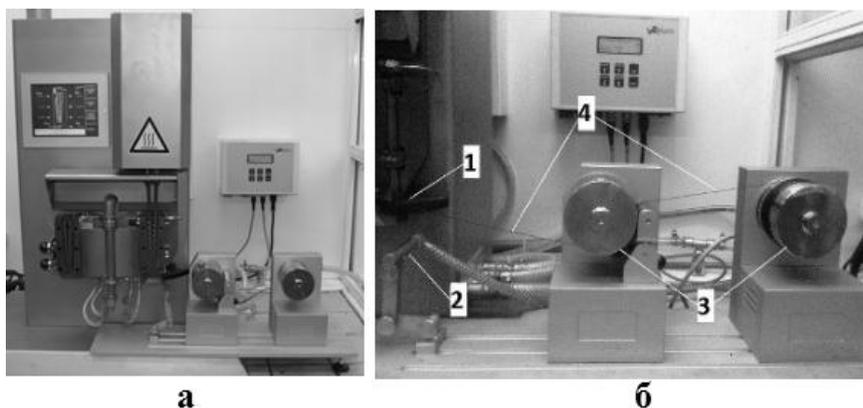


Рисунок 1 - Двухшнековый микрокомпаундер DSM Xplore 5 ml Microcompounder (а). Процесс формования волокна из расплава композита (б): 1 – круглая фильера; 2 – «воздушный нож»; 3 – катушки намоточного устройства; 4 – волокно.

навеска порошка смешивалась в течение 30 мин в вибрационной шаровой мельнице с заданными концентрациями дисперсного наполнителя (К): $K_{TU}=10, 20, 30$ и 40 мас.% - для ТУ; $K_{УНВ}=1, 3, 5, 8, 10, 15, 20$ мас.% - для УНВ; $K_{МСУНТ}=0, 0.5, 1, 3, 6$ мас.% - для

МСУНТ и $K_{ОСУНТ}=0.2, 0.5, 0.7, 1$ мас.%. для ОСУНТ. Полимер и наночастицы смешивались при 200°C и скорости вращения шнеков $\omega=75 \text{ мин}^{-1}$ в двухшнековом микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder (DSM Xplore, Нидерланды) (рисунок 1). Формование самого волокна происходило на выходе микрокомпаундера с помощью круглой фильеры диаметром 1 мм. На выходе из фильеры волокно охлаждалось струей воздуха и наматывалось с постоянной скоростью на катушку приемного устройства. Диаметр такого волокна (D)

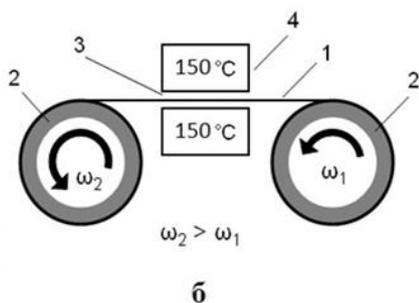
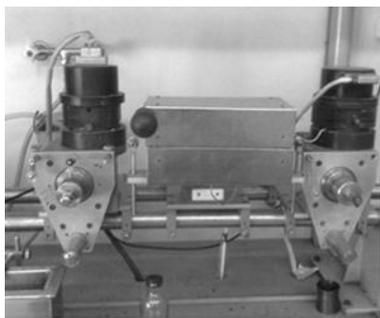


Рисунок 2 – а) – Установка для ориентационной вытяжки исходных волокон и б) - Схема установки: 1 – волокно; 2 – вальцы, вращающиеся с различными угловыми скоростями; 3 – область, нагретая до 150 °С; 4 – электронагреватель.

составлял 500-600 мкм. Для получения ориентированной структуры волокно из фильеры подвергалось восьмикратной вытяжке ($\lambda=8$) путём перематывания сквозь тоннельную печь при температуре 150°C между двумя вальцами, вращающимися с разной скоростью (рис.2). В итоге

были получены ориентированные волокна с $D=150-200$ мкм (рис.3).

Методы исследования свойств. Одним из способов оценки антистатических свойств материалов является измерение их удельного электрического сопротивления (ρ_v). Для подобных материалов $\rho_v \leq 10^8-10^5$ Ом·м. Для получения значений ρ_v были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) волокон с использованием автоматизированной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 (США) и программируемого источника питания АКПП-1124 на постоянном токе в диапазоне напряжений от -100 В до +100 В. Для улучшения контакта между образцом и электродами использовалась углеродная паста Conductive Carbon Paint фирмы SPI ($\rho_v=10^{-1}$ Ом·см).

Механические свойства волокон исследовались с помощью универсальной разрывной машины Instron-1122, динамического механического анализа на установке Netzsch DMA 242 C/1/FC и ультразвукового анализа на приборе ГСП УК-10ПМС.

Изучение структуры композитных волокон проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Zeiss SUPRA 55VP, большеуглового рентгеноструктурного анализа (БУР) на установке SAXS NanoStar. Вязкость расплава композита определялась в динамическом режиме с помощью реометра Physica MCR 301. Влияние наночастиц на начало процессов кристаллизации ПП матрицы определялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Термостойкость композитных волокон и эффективность химической модификации поверхности МСУНТ исследовались с помощью термогравиметрического анализа на установке Netzsch TG 209 F1 Iris, а также ИК-спектроскопии (Фурье спектрометр "Vertex 70").

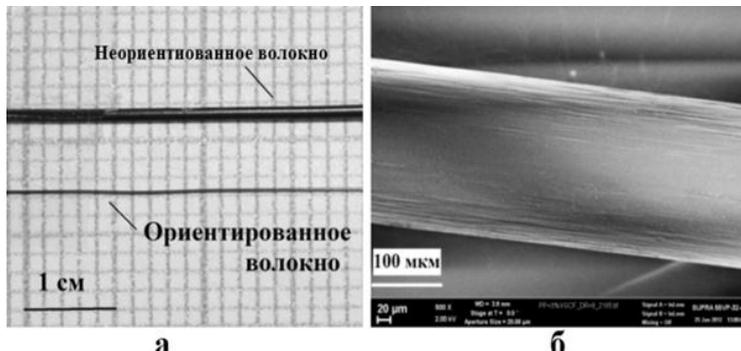


Рисунок 3 – а) - Макро- и б) - микрофотографии композитных волокон.

Третья глава посвящена изучению влияния типа, формы, размера наночастиц и ориентационной вытяжки на электропроводящие свойства полученных волокон. На рисунке 4 приведены значения ρ_v наполненных волокон в зависимости от концентрации углеродных наполнителей и степени ориентационной вытяжки. Для волокон, наполненных ОСУНТ, из-за

недостаточного количества данных ($K_{\text{ОСУНТ}} \leq 1$ мас.%) не удалось определить порог протекания, при этом полученные значения близки к значениям ρ_v для волокон ПП-МСУНТ (рис.4г). Показано (рис. 4) существенное влияние типа и формы наполнителя и ориентационной вытяжки на ρ_v композитных волокон.

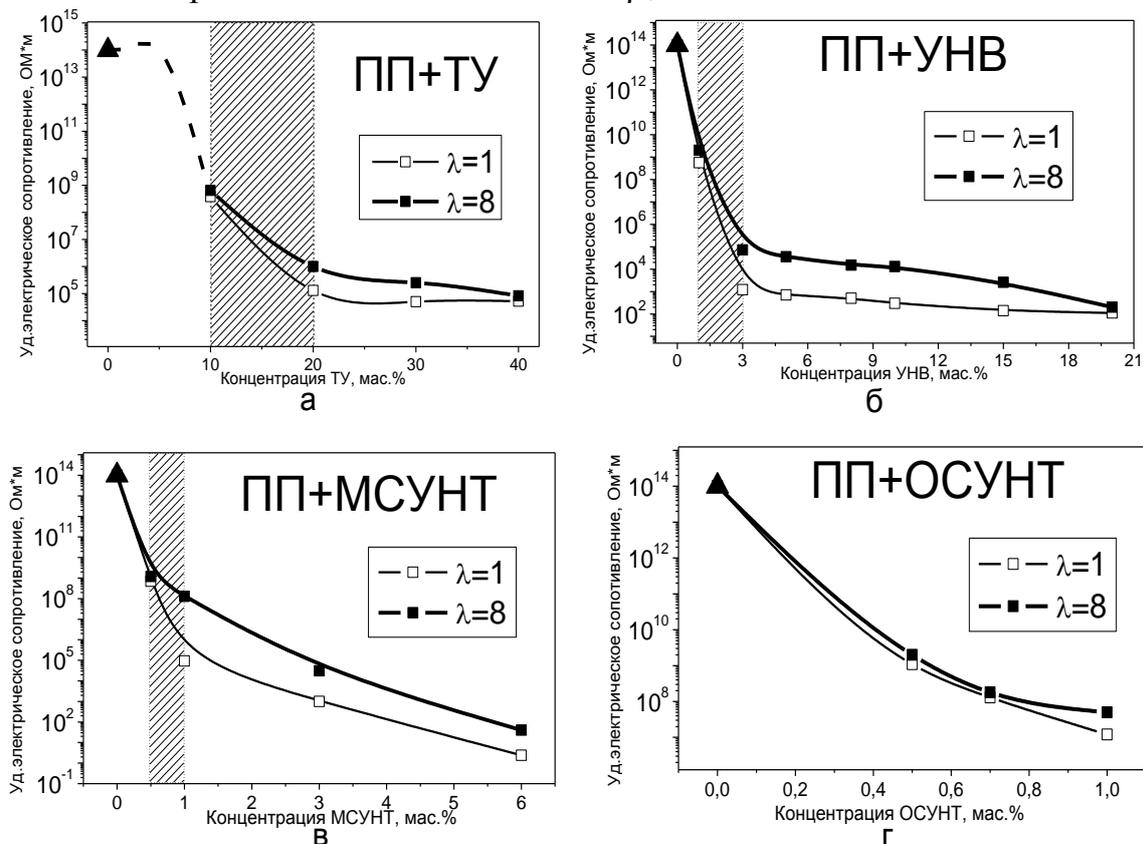


Рисунок 4 – Значения удельного электрического сопротивления волокон, наполненных: а) - техническим углеродом; б) – нановолокнами; в) – многостенными и г) – одностенными нанотрубками. □ - неориентированные волокна, ■ – ориентированные волокна. Значение ρ_v для чисто ПП обозначено - ▲. Заштрихованная область – порог протекания электрического тока.

Порог протекания электрического тока уменьшается с увеличением осевого отношения частиц. Так для волокон, наполненных ТУ, порог протекания составляет $K_{\text{ТУ}}=10-20$ мас.%; наполненных УНВ - $K_{\text{УНВ}}=1-3$ мас.%; наполненных нанотрубками - $K_{\text{МСУНТ}}=0.5-1$ мас.%. Для волокон, наполненных УНВ, наблюдается самое низкое значение ρ_v в области пороговых концентраций наполнителя, что, возможно, объясняется лучшим распределением УНВ в ПП матрице и их преимущественной ориентацией вдоль оси волокна. Ориентационная вытяжка при температурах ниже температуры плавления ПП приводит к повышению ρ_v на 1-2 порядка, что обусловлено разрывом проводящих цепочек при ориентации, а формирование новых сильно осложняется наличием высоковязкой ПП матрицы между частицами наполнителя. При максимально возможных (в силу технологических ограничений из-за сильного роста вязкости расплава) концентрациях ТУ и УНВ не наблюдается существенного различия в значениях ρ_v для неориентированных и ориентированных волокон. Видимо, такой концентрации наночастиц вполне достаточно для формирования перколяционного кластера в рассматриваемых структурах даже в случае вытяжки композитных волокон.

Таким образом, для придания ПП матрице антистатических свойств можно использовать любой из рассмотренных углеродных наполнителей, однако, концентрация этого наполнителя будет тем меньше, чем больше его осевое отношение. Поэтому углеродные нанотрубки являются весьма перспективным наполнителем для придания полимерным волокнам антистатических свойств, в особенности, если необходимо сохранить, а, возможно, и улучшить их механические свойства (см. ниже главу 4).

Четвёртая глава посвящена исследованию механических и др. физических свойств композитных волокон. На основе анализа диаграмм растяжения получены разрывные характеристики: напряжение при разрыве (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) и значения начального модуля упругости (E_0). На рисунке 5 в качестве примера приведены некоторые из полученных диаграмм. Также определены динамический (E_d) и ультразвуковой ($E_{y/3}$) модули упругости. Для улучшения диспергирования МСУНТ в ПП описан метод химической модификации их поверхности. Также было исследовано влияние электропроводящих частиц на термическую стабильность ПП матрицы.

На рисунках 6-9 приведены значения механических свойств композитных волокон в зависимости от концентрации разных углеродных наполнителей и, как видно, наночастицы оказывают существенное влияние на эти свойства.

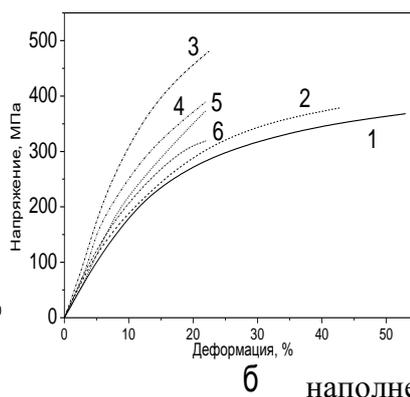
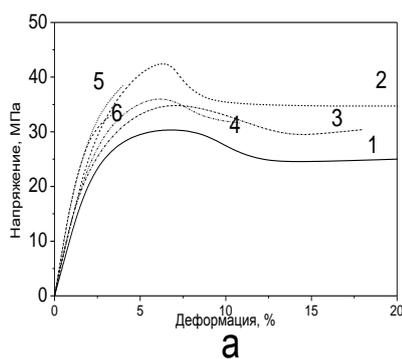


Рисунок 5 – Диаграммы растяжения а) – неориентированных, б) – ориентированных композитных волокон: 1- чистый полипропилен; 2 – наполненные 1 мас.%; 3 – наполненные 3 мас.%; 4 – наполненные 5 мас.%; 5 – наполненные 10 мас.% и 6 – наполненные 20 мас.% нановолокон.

При введении сфероподобных частиц ТУ в ПП матрицу прочность ориентированных композитных волокон снижается по мере увеличения концентрации наполнителя, что можно объяснить возрастанием дефектности материала и, соответственно, затруднением процесса его ориентации. При введении углеродных нановолокон и нанотрубок в области пороговых концентраций наблюдается повышение прочности ПП волокон на $\sim 30\%$, что можно объяснить армирующим действием анизотропных частиц в направлении ориентации. Кроме того, небольшие концентрации ($< 3\%$) этих наполнителей (УНТ, МСУНТ и ОСУНТ) в отличие от больших ($> 10\%$) концентраций ТУ, при которых проявляются антистатические свойства волокон, не приводят к существенным затруднениям процесса ориентации полимерных цепочек. Дальнейшее увеличение концентрации анизотропных наполнителей (также как и в случае с ТУ) приводит к снижению прочности волокон. Значения разрывных деформаций полученных композитных волокон остаются типичными для ориентированных ПП волокон и составляют 30-20%.

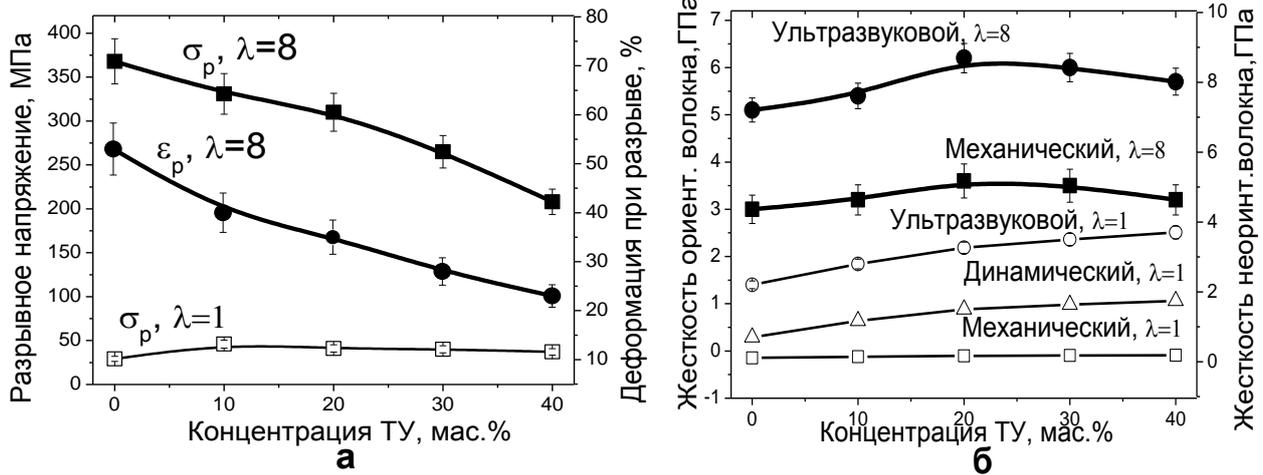


Рисунок 6 – Зависимости а) – прочности и деформации при разрыве, б) – модулей жесткости волокон от концентрации технического углерода и степени вытяжки (λ). Темные символы – ориентированные волокна, светлые символы – неориентированные волокна.

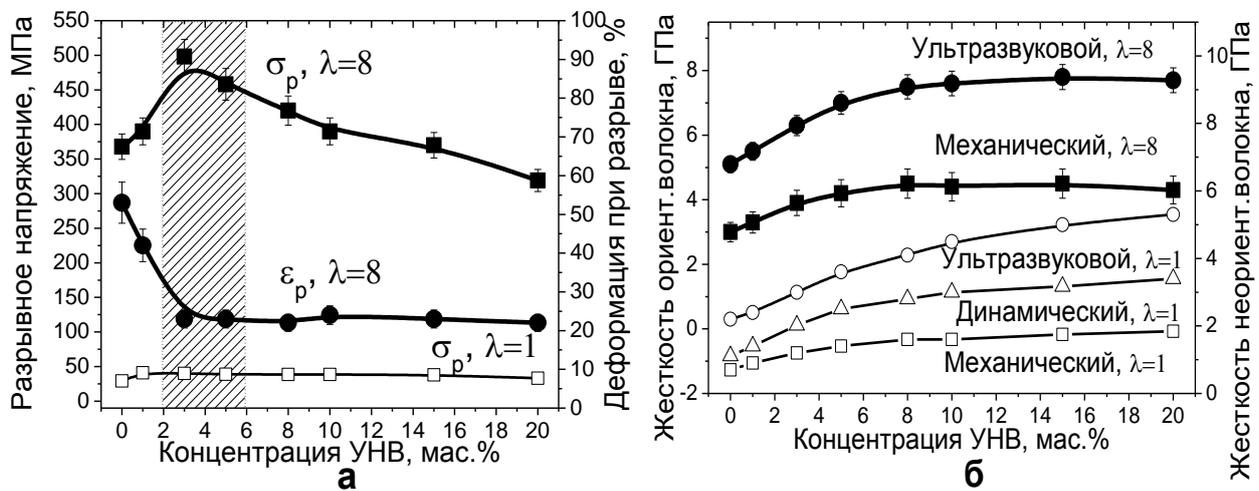


Рисунок 7 – Зависимости а) – прочности и деформации при разрыве, б) – модулей жесткости волокон от концентрации нановолокон и степени вытяжки (λ). Темные символы – ориентированные волокна, светлые символы – неориентированные волокна.

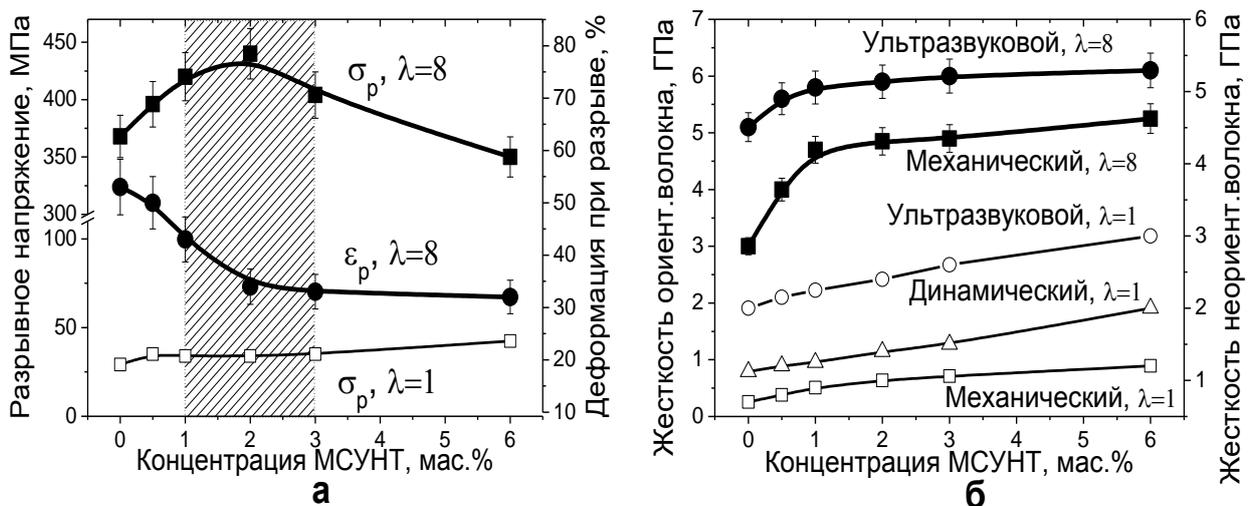


Рисунок 8 – Зависимости а) – прочности и деформации при разрыве, б) – жесткости волокон от концентрации многостенных нанотрубок и степени вытяжки (λ). Темные символы – ориентированные волокна, светлые символы – неориентированные волокна.

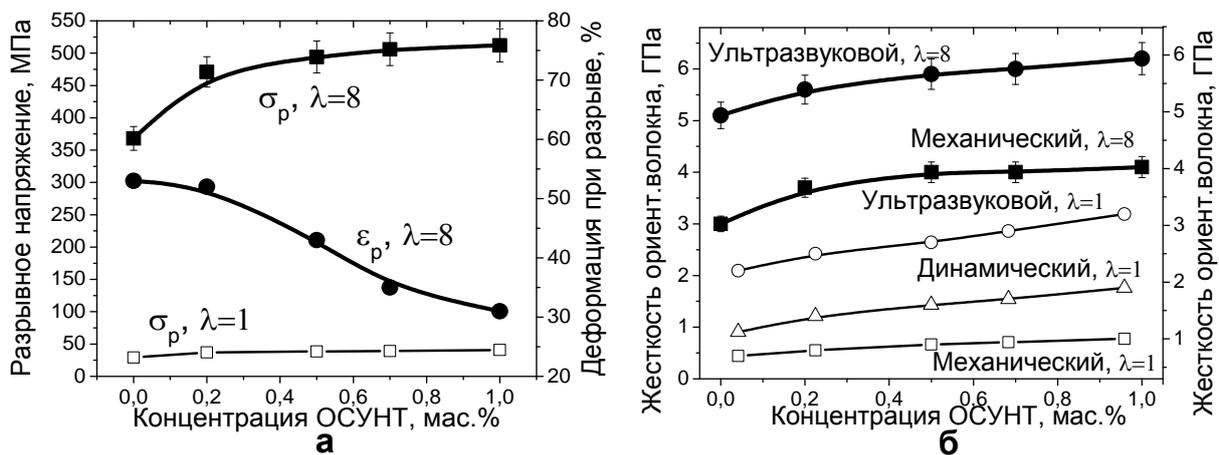


Рисунок 9 – Зависимости а) – прочности и деформации при разрыве, б) – жесткости волокон от концентрации одностенных нанотрубок и степени вытяжки (λ). Темные символы – ориентированные волокна, светлые символы – неориентированные волокна.

Используемые в данной работе разные методики измерения модуля упругости композитных волокон демонстрируют симбатное поведение в зависимости от концентрации наполнителя (рис.6б-9б). Для неориентированных волокон увеличение в них концентрации углеродных наночастиц приводит к постепенному увеличению значений модуля упругости волокна, что вполне объяснимо большим значением модуля упругости углеродной наночастицы в сравнении с модулем упругости ПП матрицы. Для ориентированных волокон введение углеродных наночастиц вызывает резкое увеличение модуля упругости волокон в области пороговых концентраций наполнителя, при этом наибольший эффект наблюдается при введении анизотропных частиц (модуль упругости возрастает в 2-2,5 раза). Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя в ориентированном ПП волокне незначительно повышает жесткость образцов из-за возможной агломерации наночастиц, а для частиц ТУ при $K_{ТУ}=40$ мас.% модуль упругости даже снижается до уровня, характерного для ненаполненного ПП волокна. Таким образом, введение анизотропных наночастиц в ПП матрицу в области «пороговых концентраций», при которых происходит резкое снижение электрического сопротивления композитного волокна, приводит одновременно и к существенному росту прочности и жесткости этих антистатических материалов.

По данным РЭМ (рис. 11а) введение МСУНТ в ПП по расплавной технологии, описанной выше (см. гл. 2) не позволяет добиться равномерного их распределения в объеме полимера и, соответственно,

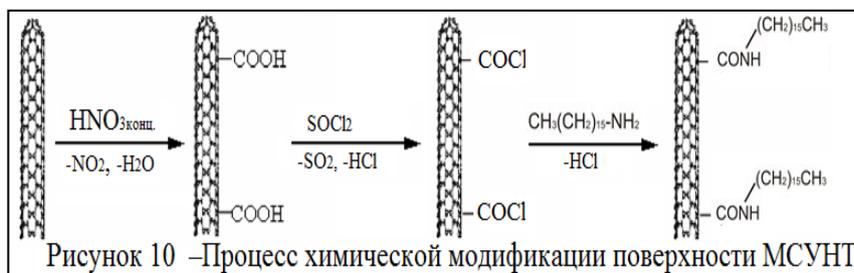


Рисунок 10 –Процесс химической модификации поверхности МСУНТ.

значительных результатов в свойствах композитных волокон. Для лучшего диспергирования МСУНТ и повышения адгезионного взаимодействия с ПП матрицей использовался метод химической модификации поверхности МСУНТ. Этот метод основан на обработке МСУНТ сильным окислителем, локально разрушающим графеновый слой с образованием функциональных групп на

поверхности нанотрубок, и последующей их обработкой 1-гексадициламином с образованием на поверхности МСУНТ алифатических групп (рис.10). Качество обработки МСУНТ исследовалось с помощью методов ТГА, ИК-спектроскопии и РЭМ и было показано, что на поверхности модифицированных нанотрубок (м-МСУНТ) присутствуют алифатические группы, ковалентно связанные с поверхностью. По сравнению с необработанными трубками м-МСУНТ по данным РЭМ (рис.11б), действительно, более равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, что позволяет достичь повышения прочности волокон при меньшей (примерно в 2 раза) концентрации нанотрубок (рис.11в). Значения ϵ_r и E волокон несущественно отличаются для обоих наполнителей. Однако, введение м-МСУНТ в ПП не приводит к такому же существенному снижению ρ_v ПП волокна как при введении МСУНТ, что, очевидно, обусловлено уменьшением вероятности прямого контакта между м-МСУНТ из-за образования вокруг них «шубки» из органических молекул.

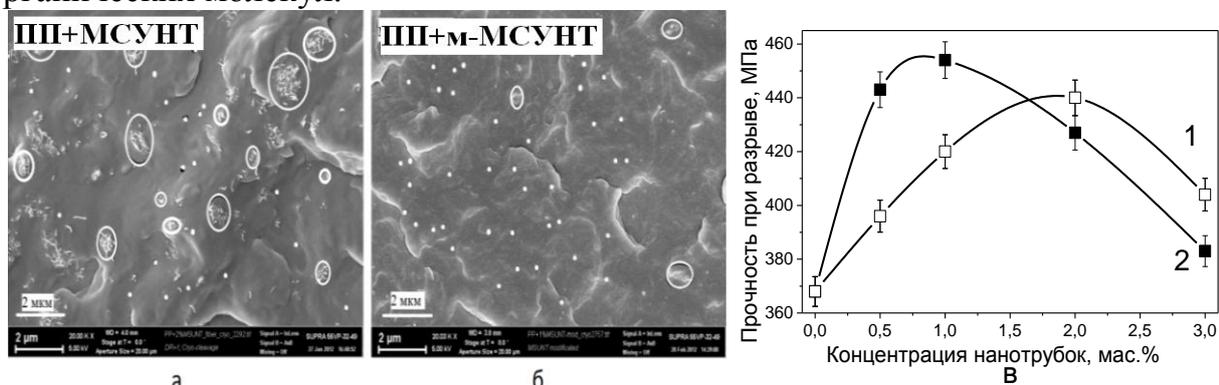


Рисунок 11 - Микрофотографии ПП волокон, наполненных а) - 1 мас.% МСУНТ и б) - 1 мас.% м-МСУНТ; в) - Изменение прочности при разрыве волокна от концентрации наполнителя: МСУНТ (1); м-МСУНТ (2). Белым контуром выделены некоторые агрегаты нанотрубок, а местоположение отдельных нанотрубок – белыми точками.

ТГ анализ показал, что введение углеродных наночастиц в ПП матрицу повышает температуру начала термодеструкции материала на $\sim 100^\circ\text{C}$, что, возможно, обусловлено более равномерным распределением теплового потока в таком композитном материале по сравнению с ненаполненной ПП матрицей.

Пятая глава посвящена анализу структуры исследуемых волокон. Показано (рис.12), что наиболее равномерное распределение частиц в ПП матрице характерно для УНВ. При введении ТУ и нанотрубок в ПП наблюдаются как отдельные частицы, так и их агрегаты с характерным размером ~ 1 мкм (для

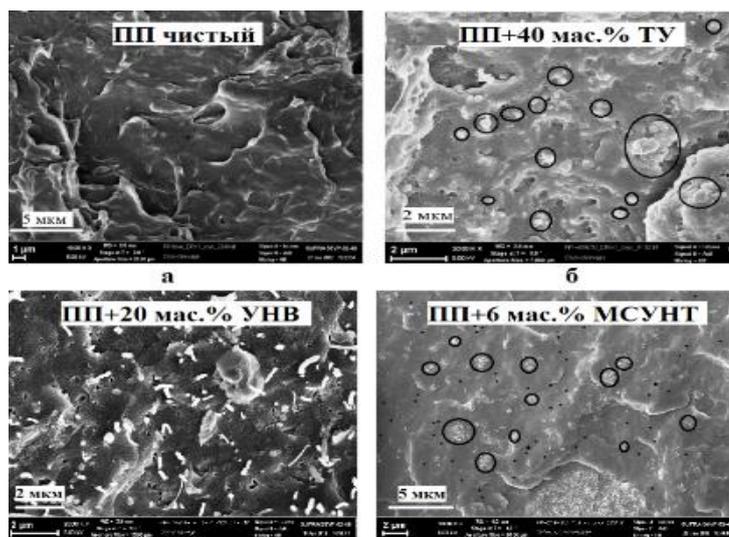


Рисунок 12 – Микрофотографии поперечных сколов композитных волокон, полученные в жидком азоте. Черным цветом выделенные дисперсные частицы и их агрегаты.

ТУ) и 2-5 мкм (для МСУНТ и ОСУНТ). По данным ДСК установлено, что введение углеродных наночастиц в ПП матрицу способствует повышению температуры начала кристаллизации этой матрицы примерно на 15°, что, очевидно, обусловлено нуклеирующим влиянием углеродных наночастиц, известному из литературы.

Показано (рис. 13), что ориентированные волокна

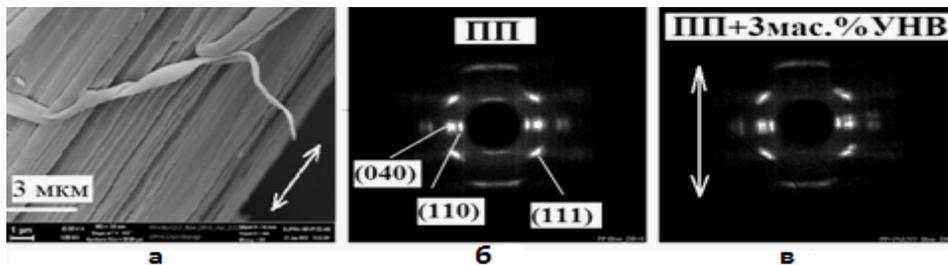


Рисунок 13 - Продольный скол ориентированного волокна, содержащего 3мас.%УНВ (а); Фоторентгенограммы волокон: чистый ПП (б) и волокно, содержащее 3мас.%УНВ (в). Направление экструзии показано стрелкой.

характеризуются фибриллярной структурой и

высокой ориентацией фибрилл относительно оси волокна, а также совершенной структурой кристаллитов. Кроме того, наличие углеродных наночастиц не вызывает изменение и разориентацию кристаллитов ПП, при этом анизотропные частицы преимущественно ориентированы вдоль оси волокна.

В шестой главе

проведен анализ взаимосвязи электропроводящих и механических свойств композитных волокон с их структурой (рисунок 14). Рост прочности и жесткости волокон, наполненных анизотропными частицами, в области их пороговых концентраций объясняется: армирующим действием самих частиц, а их малые концентрации не препятствуют ориентационной вытяжке макромолекул ПП.

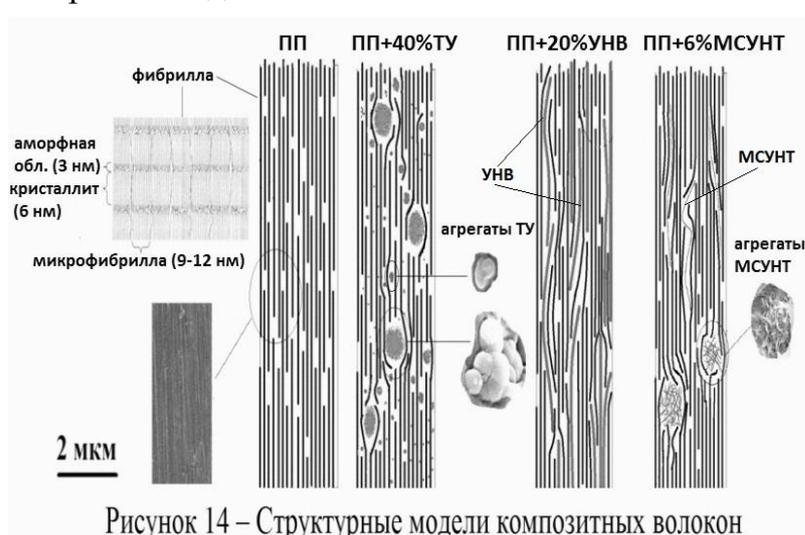


Рисунок 14 – Структурные модели композитных волокон

Введение же сфероподобных частиц ТУ в больших концентрациях, при которых

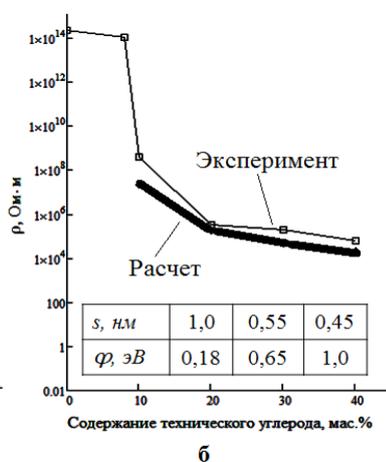
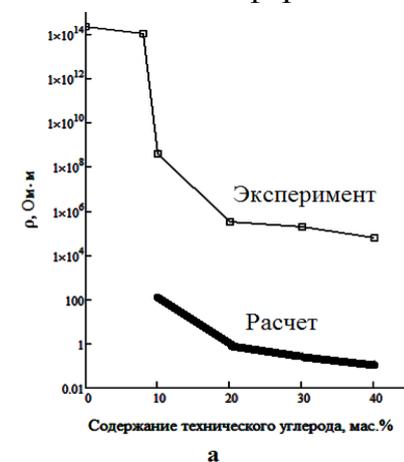


Рисунок 15 - Сравнение экспериментальных значений удельного сопротивления композитного волокна, наполненного ТУ, с теоретическими данными, рассчитанными по формуле 1 (а) и 2 (б)

был проведен расчет величины ρ_v при различных

концентрациях наполнителей проявляются антистатические свойства материала, приводит к падению значений прочности (во всём диапазоне концентраций) и модуля упругости (при $K_{ТУ} > 30\%$), что, вероятно, связано с формированием менее упорядоченной и более дефектной структуры ПП волокна.

В данной главе также

(рисунок 15). В первом случае расчет проводился на основе теории протекания с учетом контактного сопротивления (Формула 1). Во втором случае учитывался вклад

Расчет удельного сопротивления КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН	
<p style="text-align: center;">ФОРМУЛА 1</p> <p style="text-align: center;">По теории протекания с учетом <i>сопротивления контактов</i>:</p> $\rho = \rho_{ТУ} (v_{ТУ} - v_c)^{-t} \cdot \left(1 + \frac{0,6\pi}{4} \left(\frac{8E_{ТУ}}{\sigma_{ТУ}\pi} \right)^{1/3} \right)$ <p>где $\rho_{ТУ}$ – сопротивление ТУ, $v_{ТУ}$ – его объемная доля, v_c – пороговая концентрация наполнителя, $t=2$ – критический индекс электропроводности, $E_{ТУ}=15$ ГПа – модуль Юнга, $\sigma_{ТУ}=0,05$ МПа – внутреннее напряжение в полимерной матрице.</p>	<p style="text-align: center;">ФОРМУЛА 2</p> <p style="text-align: center;">По теории протекания с учетом <i>туннельного сопротивления</i>:</p> $\rho = (v - v_c)^{-t} \left(\rho_{ТУ} + R_t \frac{\pi d^2}{4s} \right)$ $R_t = \frac{s\hbar^2}{\pi^2 d_{ТУ}^2 e^2 \sqrt{2m\phi}} \cdot \exp\left(\frac{4\pi \cdot s}{\hbar} \cdot \sqrt{2m\phi} \right)$ <p>$\hbar=1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и $m=9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $s=0,3-1$ нм – толщина прослойки, $\phi=0,1-1,0$ эВ – высота потенциального барьера. $d_{ТУ}$ – диаметр частицы (для УНВ) или агрегата (для ТУ и МСУНТ)</p>

туннельного сопротивления диэлектрической прослойки между частицами наполнителя в величину общего сопротивления (Формула 2). Проводился подбор значений s и ϕ для лучшего совпадения расчетных данных с экспериментальными.

Основные выводы:

1. Показана возможность получения антистатических волокон на основе полипропиленовой матрицы, наполненной небольшим количеством (0.5-3 мас.%) углеродных наночастиц, с улучшенными механическими свойствами.

2. Выявлены закономерности изменения электропроводящих и механических свойств композитных волокон в зависимости от типа и концентрации наночастиц, а также степени ориентационной вытяжки;

3. Показано, что увеличение осевого отношения наночастиц снижает пороговые концентрации наполнителей: от 10-20 мас.% для технического углерода до 1-3 и 0.5-1 мас.% для нановолокон и нанотрубок, соответственно;

5. Показано, что ориентационная вытяжка, как правило, повышает удельное электрическое сопротивление волокон на 1-2 порядка, при этом их электропроводящие свойства остаются удовлетворительными и характерными для антистатических волокон;

6. Показано, что введение анизотропных частиц (углеродных нановолокон и нанотрубок) в области их пороговых концентраций, необходимых для придания волокнам антистатических свойств, позволяет не только сохранить, но и значительно улучшить механические свойства самих ПП волокон;

7. На основе экспериментальных результатов разработаны структурные модели и способы описания электропроводящих свойств волокон;

8. Подана заявка на патент № 2012105048 от 15.02.2012.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь при выполнении диссертационной работы сотрудникам кафедры сопротивления материалов СПУГТД; лаборатории механики полимеров и композиционных материалов и лаборатории синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН; лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН; А.Н. Алешину ФТИ им. Иоффе РАН за помощь в исследовании электропроводящих свойств волокон; А.В. Крестинину ИПХФ РАН за предоставление уникальных образцов ОСУНТ, А.П. Верховцу за помощь в разработке методики ультразвукового анализа композитных волокон.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в изданиях из перечня ВАК:

1. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями. // Физика твердого тела. 2012, том 54, вып. 10. С.1994-1998.
2. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Гойхман М.Я., Добродумов А.В., Власова Е.Н., Иванькова Е.М., Алёшин А.Н. Механические и электропроводящие свойства полипропиленовых волокон, наполненных углеродными нанотрубками с функционализированной поверхностью. // Журнал прикладной химии. 2012. №6. С.977-982.
3. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. Влияние ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей, наполненных наночастицами технического углерода. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2010. №4. С. 25-29.
4. Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Ожегова Т.С. Влияние концентрации наполнителя и структурных особенностей на теплопроводность композиционного материала полипропилен-технический углерод. Часть 1. // Известия вузов. Технология лёгкой промышленности. 2011. №4. С. 3-7.
5. Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Ожегова Т.С. Влияние концентрации наполнителя и структурных особенностей на теплопроводность композиционного материала полипропилен-технический углерод. Часть 2. // Известия вузов. Технология лёгкой промышленности. 2011. №4. С. 8-10.

Статьи в научных сборниках, тезисы докладов:

6. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Антистатические полипропиленовые волокна, содержащие углеродные нанонаполнители, с улучшенными механическими свойствами. // Сб. тезисов докл. VII Всероссийской олимпиады и семинара с междунар. уч-тием. «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. Май. 2012. С. 19.
7. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Гришина М.А. Моделирование процессов электропроводности в композиционных волокнистых материалах. // Сб. док-ов межвуз. науч.-техн. конф. «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности», (ПОИСК – 2012). Иваново. Апрель. 2012.
8. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Влияние типа и концентрации углеродного наполнителя на механические и электропроводящие свойства полипропиленовых волокон. // Сб. тез. док. 7-ой конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». СПб. Октябрь. 2011. С. 54.
9. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Баланев А.С. Влияние различных видов углеродных нанонаполнителей и ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полимерного композиционного материала. // Сб. материалов XII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011). СПб. Май. 2011. С. 138-141.
10. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Дарвиш Д.М. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических значений электрического сопротивления композиционного материала полипропилен-наночастицы технического углерода. // Сб. мат-лов XII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011). СПб. Май. 2011. С.106-109.

11. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Получение и свойства антистатического полимерного композиционного материала с углеродными нанонаполнителями. // Сб. тезисов докладов VII Всероссийской олимпиады и семинара с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. Май. 2011. С. 20.
12. Москалюк О.А., Баланев А.С., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Сравнительный анализ физико-механических свойств полипропилена, наполненного техническим углеродом и многостенными нанотрубками. // Сб. док. XVII региональной конф. «Физико-химия полимеров». Тверь. Апрель. 2011. С.42-51.
13. Москалюк О.А., Баланев А.С., Цобкалло Е.С., Механические свойства электропроводящих полипропиленовых нитей, наполненных углеродными наночастицами. // Сб. докладов межвузовской научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (ПОИСК-2011). Иваново. Апрель. 2011.
14. Баланев А.С., Москалюк О.А., Цобкалло Е.С. Механические свойства композиционного материала полипропилен-технический углерод. // Сб. докл. Всероссийской научно-практической конф. молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий-2010». Саратов. Октябрь. 2010.
15. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С. Влияние углеродных нанотрубок на свойства полимерных композиционных материалов. // Сб. тезисов Всероссийской научно-технич. конф. студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности». СПб. Апрель. 2010. С.138.
16. Цобкалло Е.С., Баланев А.С., Юдин В.Е., Галюков О.В., Москалюк О.А. Влияние типа углеродного нанонаполнителя на электропроводящие свойства композиционного материала, полученного на основе полипропиленовой матрицы. // Сб. науч. трудов V Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция - 2010». СПб. 2010г. С. 123-125.
17. Цобкалло Е.С., Баланев А.М., Москалюк О.А., Безбородов А.А., Ожегова Т.А. Взаимосвязь особенностей структуры с электро- и теплопроводящими свойствами композиционного материала полипропилен-технический углерод. // Сб. научных трудов V Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция - 2010». СПб. 2010. С. 121-123.