

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2019 г. А. В. Хватов^{1*}, П. Н. Бревнов², Н. Г. Шилкина², С. М. Ломакин¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: hvatovanatoliy@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2018;

после доработки 24.12.2018;

принята в печать 21.01.2019

В работе изучено влияние добавок многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на термические и физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полисульфона (ПСФ). Установлено, что введение МУНТ (до 5 мас.%) в композиции с ПСФ приводит к незначительному повышению модуля упругости при растяжении и росту динамического модуля ПСФ/МУНТ при комнатной температуре. Методом ТГА исследована термическая и термоокислительная деструкция нанокомпозитов ПСФ/МУНТ. В условиях термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПСФ/МУНТ обнаружено влияние добавки МУНТ на формирование и высокотемпературную стабилизацию коксового остатка.

Ключевые слова: нанокомпозиты, полисульфон, термическая деструкция, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.1134/S0207401X19060049

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое применение находят композиционные материалы на основе термостойких полимеров. Одним из представителей таких полимеров является термопластичный полисульфон, обладающий целым рядом преимуществ перед другими полимерами: превосходными прочностными характеристиками, высокой теплостойкостью и термостабильностью, химической стойкостью, устойчивостью к воздействию различных окислителей. Материалы из полисульфона находят свое применение в медицине, пищевой промышленности, производстве электротехнических и электробытовых изделий [1, 2].

Введение в полисульфон различных нанонаполнителей, в частности углеродных нанотрубок, позволяет значительно расширить спектр применения данных нанокомпозитов за счет придания им таких свойств функциональных материалов, как снятие электростатических зарядов, электростатическое окрашивание, защита от электромагнитного излучения и др. [3]. Однако введение углеродных нанотрубок в полисульфон с целью повышения электропроводности часто приводит к снижению прочностных показателей матрицы, возможно, из-за развития пористой структуры матрицы [4].

В работе представлены результаты исследований по влиянию добавок многостенных углеродных нанотрубок на физико-механические свойства, термо- и термоокислительную стабильность полисульфона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиции ПСФ (полисульфон гранулированный ПСФ-150, ВитаХим, Россия) с углеродными нанотрубками получали смешением полимера и наполнителя в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе типа “Брабендер” при температуре 260 °С и вращении роторов 90 об./мин. Время смешения составляло 10 мин. Использовали промышленные многостенные углеродные нанотрубки МУНТ(К3) (плотность 2 г/см³, диаметр $d = 40\text{--}60$ нм, длина $L = 5\text{--}15$ мкм), получаемые пиролитическим методом [Shenzhen Nanotech-nologies Co. Ltd. (NTP), Китай]. Были получены композиты на основе ПСФ с содержанием МУНТ = 1, 3 и 5 мас. %.

Структуру композитов ПСФ/МУНТ исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для анализа готовили ультратонкие срезы нанокомпозитов тол-

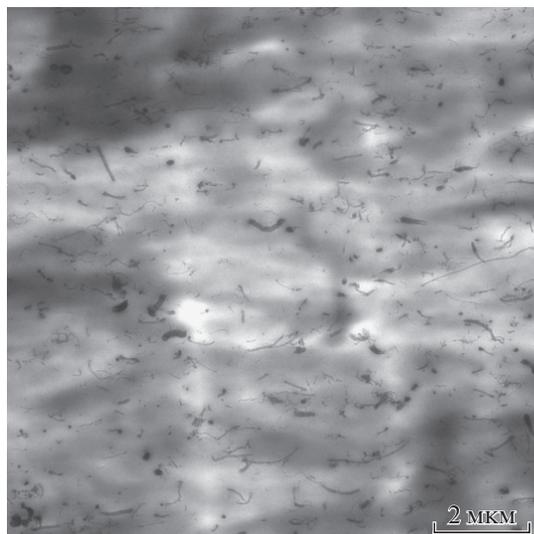


Рис. 1. ПЭМ-фотография композита ПСФ/МУНТ с содержанием МУНТ, равным 5 мас.%.

щиной около 100 нм на ультрамикротоме “Reichert–Jung Ultracut” с алмазным ножом.

Физико-механические испытания на растяжение образцов в форме двусторонних лопаток толщиной 0.5 мм проводили на испытательной машине “Инстрон-1122” (США) при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин^{-1} . Средние значения механических показателей (модуль упругости при растяжении E , предел текучести при растяжении σ_T , относительное удлинение при пределе текучести ϵ_T , прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p) определяли по результатам испытания 6–8 образцов. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359.

Температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь исследовали методом ДМА на динамическом механическом анализаторе DMA 242C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок размером около $15 \times 6 \times 0.46 \text{ мм}$ в диапа-

зоне температур от 22 до 170°C при скорости нагрева 2 град/мин, частоте колебаний нагрузки f , равной 1 Гц, и амплитуде деформирования порядка 0.2%. Температурная калибровка проводилась по тепловым эффектам стандартных соединений: Hg, In, Sn.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ПЭМ-фотографии нанокompозита ПСФ/МУНТ с содержанием МУНТ, равным 5 мас.%. На приведенной фотографии практически не наблюдается крупных агломератов, а длина углеродных нанотрубок, распределенных в матрице ПСФ, не превышает 2 мкм.

Физико-механические характеристики нанокompозита ПСФ/МУНТ

Диаграммы “напряжение (σ) – деформация (ϵ)” для исходного ПСФ и композиций с МУНТ приведены на рис. 2. Определенные из деформационных кривых механические показатели материалов суммированы в табл. 1. Введение нанотрубок в исследованном диапазоне наполнений (до 5 мас.%) приводит к незначительному повышению модуля упругости композиций ПСФ/МУНТ при растяжении. Ранее нами было показано, что введение МУНТ приводит к заметному повышению модуля упругости композиций полипропилена (на 35% при содержании МУНТ, равным 5 мас.%) [5]. Отсутствие подобного влияния МУНТ на модуль упругости ПСФ, вероятно, связано с более высоким модулем упругости полисульфоновой матрицы по сравнению с полипропиленовой. Деформация ненаполненного ПСФ происходит с образованием шейки при $\epsilon_T = (6.7 \pm 0.4)\%$ и $\sigma_T = (77.4 \pm 4.6) \text{ МПа}$. Введение МУНТ ухудшает деформационные свойства ПСФ и композиты разрушаются при напряжениях $\sigma_p < \sigma_T$ ПСФ (рис. 2).

Зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры для композиций разного состава приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением содержания МУНТ динамический модуль при комнатной температуре возрастает от 2.19 до 2.41 ГПа при содер-

Таблица 1. Деформационно-прочностные характеристики ПСФ композиций с различным содержанием МУНТ

Содержание МУНТ, мас.%	E , ГПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0	1.9 ± 0.1	77.4 ± 4.6	6.7 ± 0.4	58.4 ± 1.7	10.6 ± 5.6
1	2.0 ± 0.1	–	–	69.1 ± 4.8	6.0 ± 0.5
3	2.0 ± 0.1	–	–	68.9 ± 4.5	6.3 ± 0.5
5	2.0 ± 0.1	–	–	66.1 ± 5.4	5.6 ± 1.3

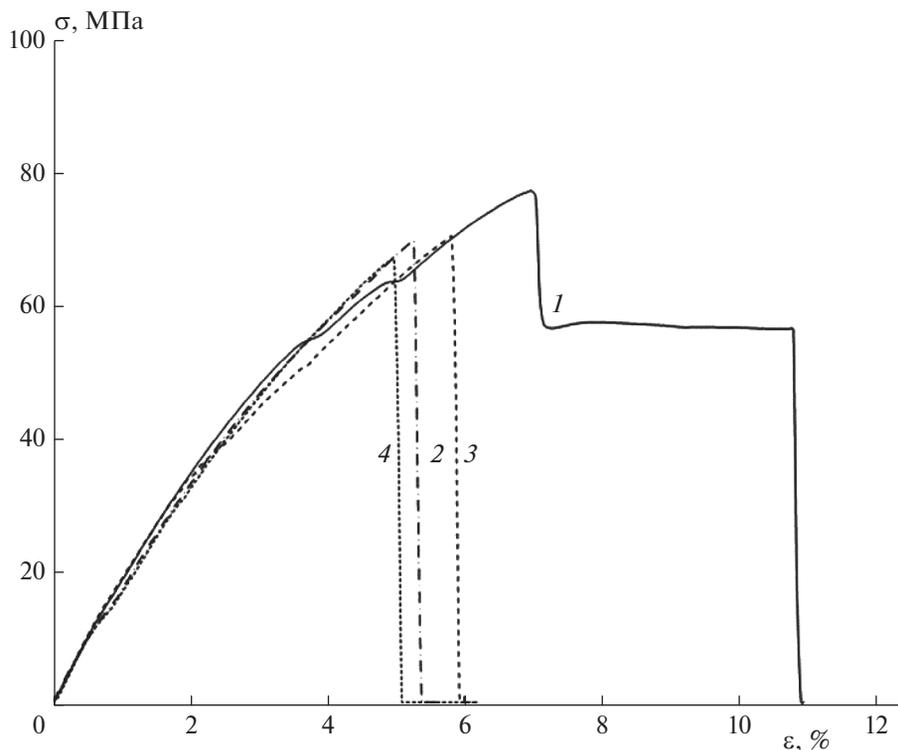


Рис. 2. Диаграммы “напряжение – деформация” для ПСФ (1) и композиций ПСФ/МУНТ с содержанием МУНТ: 2 – 1 мас.%, 3 – 3 мас.%, 4 – 5 мас.%.

жании МУНТ, равным 5 мас.%. Температура стеклования T_c повышается от 148°C для незаполненного ПСФ до 159°C при введении 3 мас.% МУНТ, что может быть вызвано ограничением сегментальной подвижности макромолекул в присутствии МУНТ. Дальнейшее увеличение содержания МУНТ до 5 мас.% не изменяет T_c материала.

Термостабильность полисульфона и его композиций с МУНТ

Сравнительный анализ термодеструкции полимерных нанокомпозитов ПСФ/МУНТ проводился по данным ТГА в динамических условиях нагревания в инертной среде аргона и на воздухе. На рис. 4 представлены кривые ТГА для ПСФ в инертной среде аргона и на воздухе. Процессы термо- и термоокислительной деструкции ПСФ схожи на ранней стадии терморазложения, что уже ранее отмечалось в литературе [3]. Температура начала разложения ПСФ составляет 516.7°C на воздухе и 523.8°C в инертной среде.

Основное различие в поведении кривых ТГА наблюдается при температуре выше 600°C (рис. 4). В этих условиях в инертной среде термостойкий коксовый остаток (32 мас.%) сохраняется до конца анализа (800°C), а на воздухе ПСФ выгорает практически полностью (рис. 4).

Из литературных данных известно, что процесс термодеструкции ПСФ в инертной среде аргона, представляет совокупность нескольких реакций, таких как: первичный распад сложноэфирных арил – SO_2 -связей, автокаталитический процесс распада сложноэфирных связей под действием SO_2 , радикальные реакции переноса протона от арильных фрагментов, сопровождающиеся образованием полиароматических радикалов и последующее формирование густосшитой конденсированной ароматической структуры кокса [6, 7].

На рис. 5 представлены кривые ТГ и ДТГ для нанокомпозитов ПСФ/МУНТ, содержащих 1, 3 и 5 мас.% МУНТ, полученные в условиях термоокислительной деструкции, а на рис. 6 – кривые зависимостей температур максимальных скоростей разложения от концентрации МУНТ на первой и второй стадиях. Анализ полученных данных показал, что введение МУНТ в композицию с ПСФ не влияет на протекание первой стадии термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПСФ/МУНТ. Основные различия, проявляющиеся в стабилизации коксового остатка, наблюдаются на второй стадии термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПСФ/МУНТ. В этих условиях ярко проявляется эффект повышения температуры максимальной скорости разложения на второй стадии термоокислительной де-

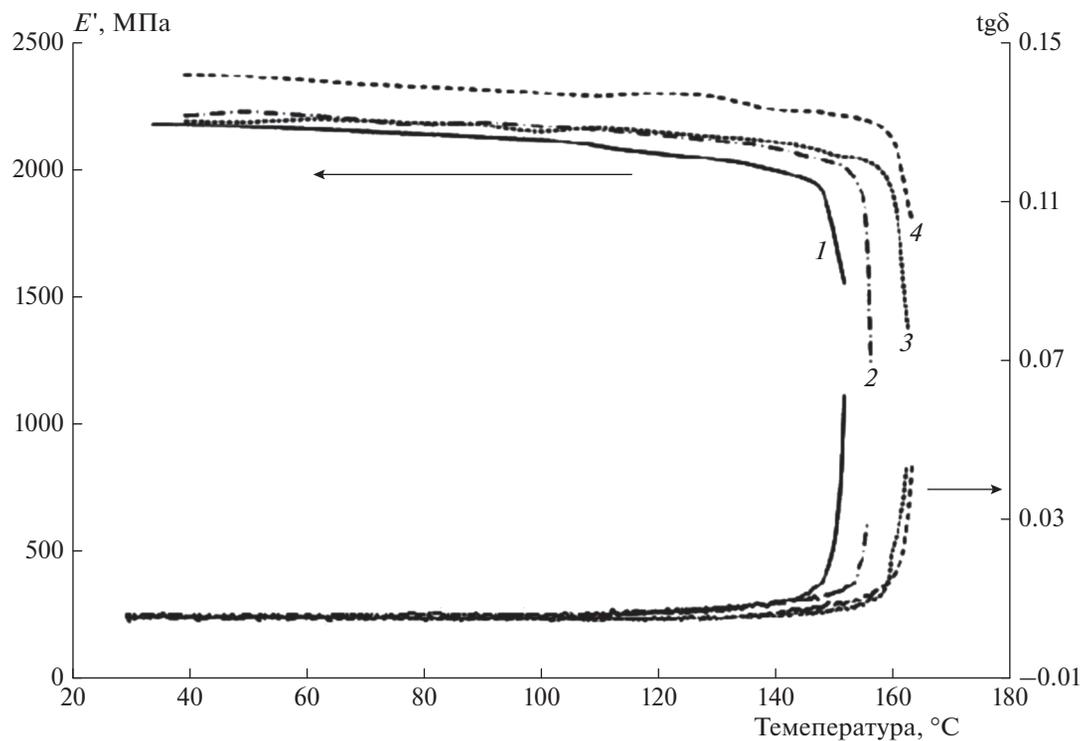


Рис. 3. Зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры для ПСФ (1) и композиций ПСФ/МУНТ с содержанием МУНТ: 2 – 1 мас.%, 3 – 3 мас.%, 4 – 5 мас.%

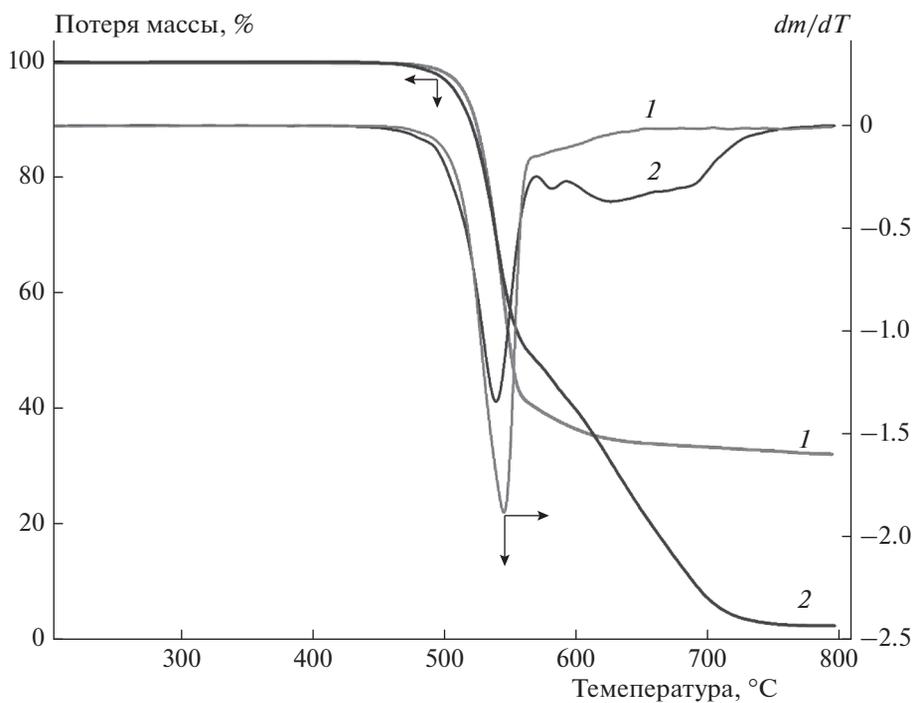


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТГ для ПСФ, полученные в инертной среде Ag (1) и на воздухе (2).

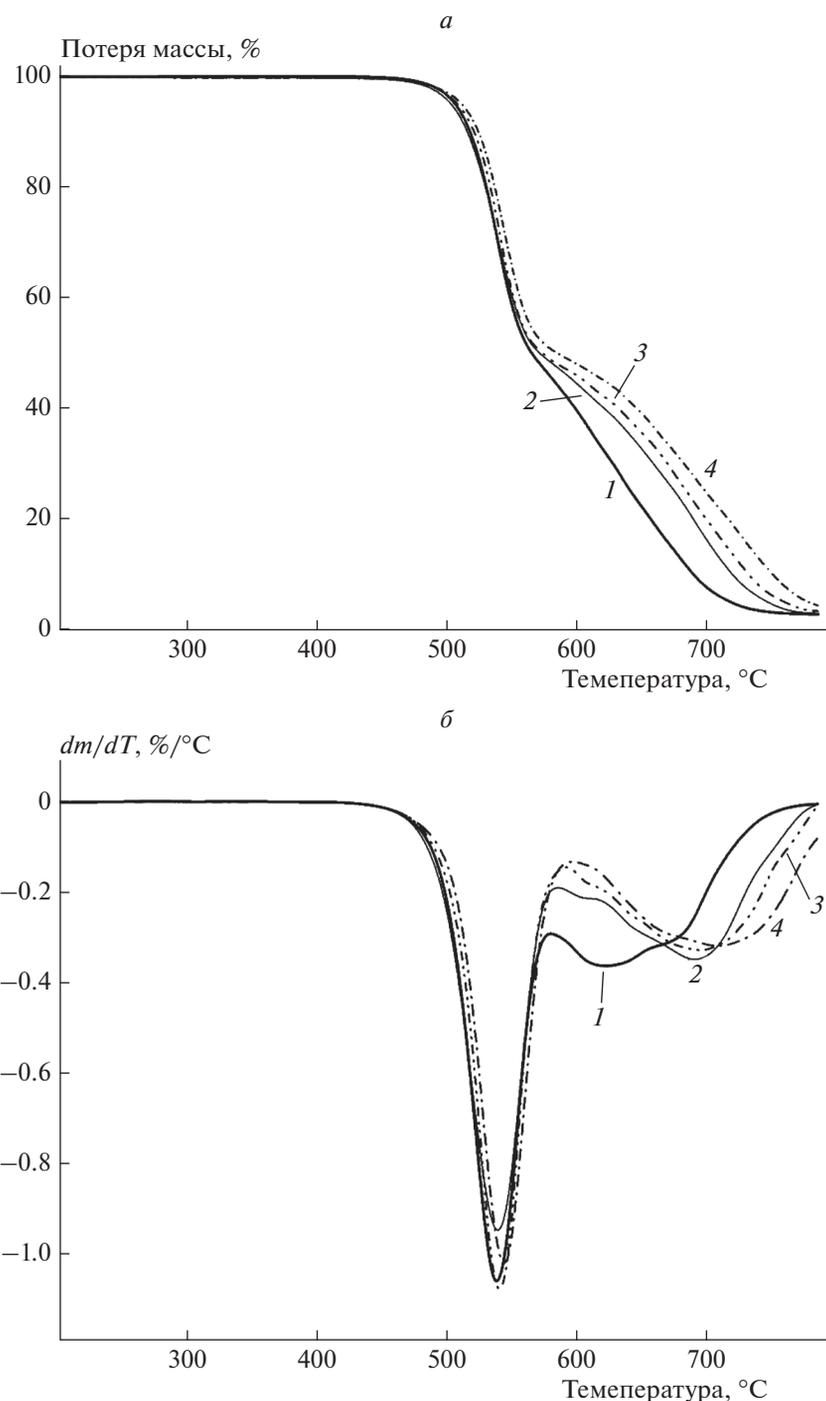


Рис. 5. Кривые ТГ (*а*) и ДТГ (*б*) для ПСФ (*1*) и композиций ПСФ/МУНТ, содержащих: *2* – 1 мас.% МУНТ, *3* – 3 мас.% МУНТ, *4* – 5 мас.% МУНТ.

струкции, которая на 65–75°C превышает аналогичное значение для исходного ПСФ (рис. 6). Это явление, несомненно, связано с влиянием добавки МУНТ на формирование и стабилизацию коксового остатка в условиях высокотемпературной термоокислительной деструкции полимеров, что было отмечено нами в работах с нанокомпозита-

ми полипропилена, содержащего аналогичные многостенные углеродные нанотрубки [8].

Наибольший рост температуры наблюдается при введении 1 мас.% МУНТ (60°C), а при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ в композиции с ПСФ величина температуры максимальной скорости разложения на второй стадии

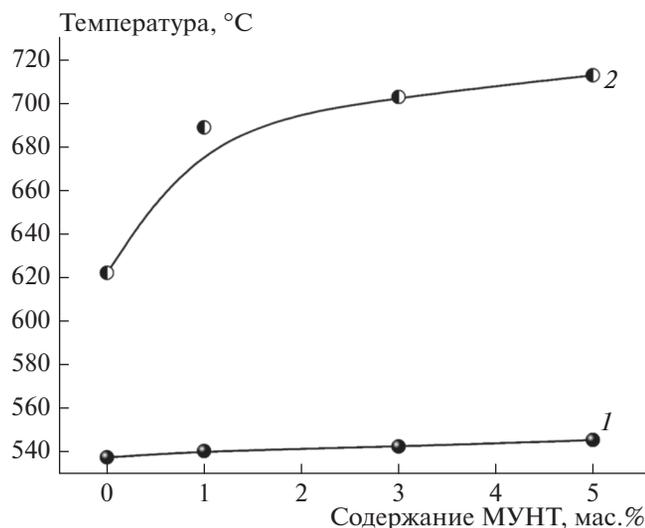


Рис. 6. Зависимость T_{\max} термоокислительной деструкции нанокompозитов ПСФ/МУНТ от концентрации МУНТ на первой (1) и второй (2) стадиях деструкции.

растет незначительно (рис. 6). Кривые, приведенные на рис. 6, подтверждают нелинейный характер зависимости термостабильности от концентрации наноапполннителей, что ранее отмечалось в работах по деструкции нанокompозитов полипропилена и полиэтилена со слоистыми силикатами, углеродными нанотрубками и ультрадисперсным карбонатом кальция [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, введение добавок МУНТ в ПСФ приводит к высокотемпературной стабильности

лизации коксового остатка композиций, что является хорошей предпосылкой для создания трудногорючих полисульфоновых композиций, содержащих малые концентрации МУНТ.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение государственного задания по темам 0082-2014-0014 и 0082-2014-0009 (№ АААА-А17-117040610309-0 и номер госрегистрации 0120125305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis A. // Die Makromolekulare Chemie. 1969. V. 128. № 1. P. 242.
2. Choi J.-H., Jegal J., Kim W. // J. Membrane Sci. 2006. V. 284. 1–2. P. 406.
3. Nayak L., Rahaman M., Khastgir D., Chaki T.K. // Polym. Bull. 2011. 67. P. 1029.
4. Dyachkova T.P., Redkozubova E.P., Leus Z.G. et al. // Fundamental Res. 2013. № 8. P. 1081.
5. Dubnikova I., Kuvardina E., Krashennnikov V. et al. // J. Appl. Polym. Science. 2010. V. 117. P. 259.
6. Broadbelt L.J., Klein M.T., Dean B.D., Andrews S.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 2265.
7. Broadbelt L.J., Marca C.La, Klein M.T. // Ibid. 1995. V. 34. P. 4212.
8. Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45(3). P. 633.
9. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М., Зауков Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 90.
10. Дубникова И.Л., Нижегородцева Е.И., Ломакин С.М. и др. // Там же. 2008. Т. 50. № 12. С. 2102.