

УДК 678.029

Д. С. Новак¹; Ю. О. Будаш¹, Т. С. Шостак¹, кандидати технічних наук, В. О. Пахаренко¹; Г.П. Богатирьова², доктори технічних наук, Н. О. Олійник², канд. техн. наук, Г. А. Базалій²

¹Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, НАПОВНЕНИХ ОБМІДНЕНИМ ГРАФІТОМ ТА ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Досліджено розподіл в поліетиленовій матриці частинок вуглецевих наповнювачів різної природи (обмідненого графіту, вуглецевих нанотрубок). Встановлено, що співвідношення вмісту в полімері наповнювачів різної природи істотно впливає на структуру плівок. На базі аналізу зображень оцінено якість змішування в композиційних плівках за різного співвідношення в них вуглецевих наповнювачів різної природи.

Ключові слова: мікрофотографія, обміднений графіт, вуглецеві нанотрубки, струмопровідність, властивості.

Вступ

Дослідження розподілу частинок вуглецевих наповнювачів у полімерних композиціях важливе з позицій використання таких композицій як електропровідних плівок [1; 2]. Це пов'язано з тим, що процес електропровідності відбувається тільки за наявності взаємозв'язку частинок наповнювача. За даними досліджень розподілу частинок на поверхні плівки можна дійти висновку про його характер та здатність плівки до електропровідності.

Перспективність використання як вуглецевого наповнювача при виготовленні електропровідних композитів на базі поліетилену із суміші графіту і вуглецевих нанотрубок показано в [3].

Мета цієї роботи – дослідити структуру поліетиленових (ПЕ) плівок, наповнених обмідненим графітом (ОГ) та вуглецевими нанотрубками (ВНТ) у різних співвідношеннях, оцінити якість змішування та рівномірність розподілу наповнювачів у композиції залежно від їх концентрації.

Об'єкти та методи дослідження

Як полімерну матрицю для композицій використовували ПЕВТ 16803-070, як наповнювачі – ОГ та ВНТ[4].

Обміднений графіт – це композитна суміш графіту і міді (15– 95%), матеріал з вищою електропровідністю, нижчим коефіцієнтом тертя та адгезією, ніж мідь. Окремі фізичні властивості обмідненого графіту (при вмісті міді 15%) наведено в табл. 1 [5].

Таблиця 1. Фізичні властивості обмідненого графіту [4]

Показник	Одиниця вимірювання	Значення
Вміст міді	%	15
Густина	кг/м ³	2040
Щільність струму	А/см ²	14
Межа міцності при згині	МПа	17,2
Твердість за Rockwell B	-	35

Досліджували синтезовані фірмою «Аліт», ВНТ методом хімічного осадження з газової фази (CVD-синтез) у присутності каталізаторів на основі сполук нікелю та магнію. Продукт синтезу ВНТ складається з вуглецевих нанотрубок, домішок та аморфного вуглецю.

Після спеціального хімічного очищення від каталізатора отримали трубки, характеристики яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Властивості вуглецевих нанотрубок

Показник	Одиниця вимірювання	Значення
Площа питомої поверхні	м ² /г	113,62
Масова частка домішок у вигляді неспалимого залишку (зольність)	%	1,60
Питома магнітна сприйнятливість	м ³ /кг	101,30
Вміст нікелю	%	1,04
Вміст аморфного вуглецю	%	7,20
Вміст розчинних домішок	%	0,46

Склад досліджуваних композицій наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Склад ПЕ композицій з вуглецевими наповнювачами для структурних досліджень

Компонент	Вміст компоненту в композиції, % мас.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПЕ	94	94	94	94	94	94	94	70	70	70	70
Обміднений графіт	6	5	4	3	2	1	-	25	20	10	5
ВНТ	-	1	2	3	4	5	6	5	10	20	25

Зазначені композиції виготовляли в лабораторних умовах, зразки одержували гарячим пресуванням [6]. Для виготовлення композицій вихідні компоненти зважували на аналітичних вагах в кількості, розрахованій для кожної речовини з урахуванням її густини. Полімер змішували з наповнювачем у зазорі обігрівного дискового пристрою, що забезпечувало рівномірний розподіл наповнювача в матриці композиції. Якість змішування компонентів визначали оптичним методом. Після ретельного перемішування композиції суміш розміщували в нагрітій прес-формі, поверхню якої захистили від прилипання фторопластовими пластинами. Прес-форму з композиційною сумішшю нагрівали в термошафі для переходу поліетилену у високоеластичний стан, за якого можна пресувати. У термошафі матеріали тримали протягом 12–15 хв. за температури 180–190 °С, після чого пресувалися під тиском 25 МПа за допомогою лабораторного пресу.

При структурних дослідженнях полімерних плівок із зазначеними наповнювачами застосовували оптичну поляризаційну мікроскопію і аналіз зображень.

Якість змішування у плівках з композицій оцінювали за коефіцієнтом неоднорідності Ластовцева:

$$K_n = (S/P_{cp}) \cdot 100\%,$$

де S – стандартне (середньоквадратичне) відхилення концентрації у пробах від середнього значення; P_{cp} – середня поверхнева концентрація диспергованої фази у зразку.

Результати досліджень та їх обговорення

Фотографії мікроструктури плівок з композицій, склад яких наведений у табл. 3, показано на рис. 1. Слід зауважити, що на структуру композиційних плівок істотно впливають розмір частинок наповнювача та ступінь взаємодії наповнювача з полімерною матрицею, співвідношення енергії взаємодії на межі ВНТ – ОГ і на межі розподілу наповнювач – полімер. Якщо перша енергія значно перевищує другу, рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці ускладнюється.

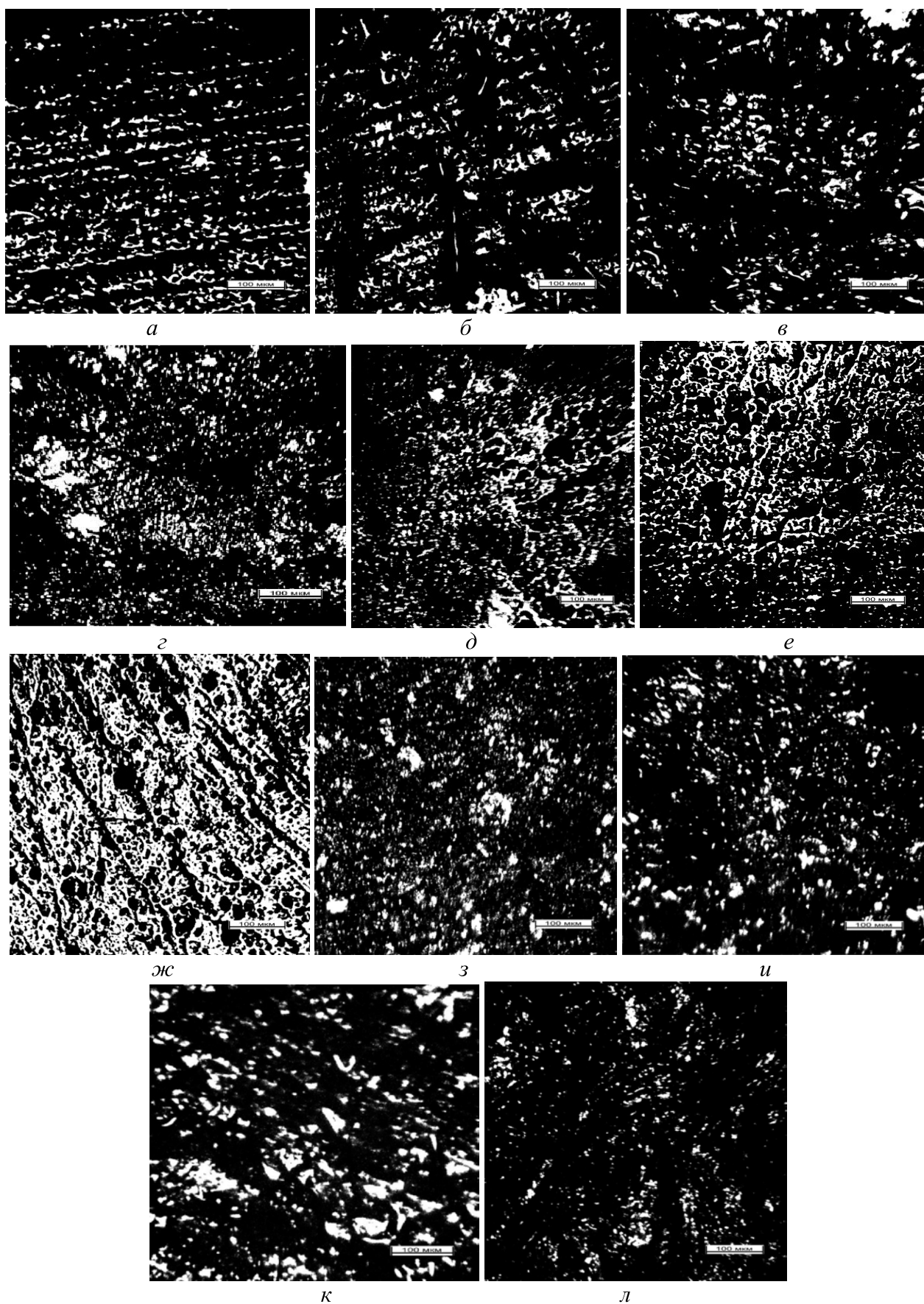


Рис. 1. Фотографії поверхні композиційних плівок у відбитому світлі: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5; е – 6; ж – 7; з – 8; и – 9; к – 10; л – 11. Склад зразків наведено в табл. 3

Через значну відмінність розмірів частинок графіту та ВНТ, плівки, що містять обміднений графіт, мають набагато більші розмірні характеристики дисперсної фази.

З рис. 1 випливає, що зі збільшенням масового вмісту ВНТ у наповнювачі значно змінюється структура поверхні плівок і характер розподілу дисперсної фази.

На прикладі системи 94% ПЕ + 6% вуглецевого наповнювача (ОГ + ВНТ) розглянемо вплив вмісту ВНТ на структурні особливості композиційних плівок.

На рис. 1 візуально помітно, що кількість наповнювача на поверхні плівки має тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту нанотрубок. Для кількісного оцінювання поверхневої концентрації наповнювача аналізували зображення. Результати оцінювання показано на рис. 2.

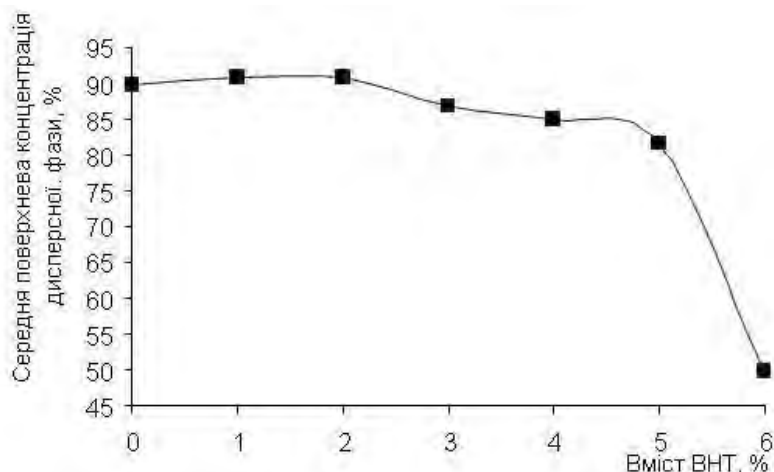


Рис. 3. Залежність середньої поверхневої концентрації частинок наповнювача від вмісту ВНТ

Згідно з даними рис. 2 при збільшенні вмісту ВНТ до 2 % поверхнева концентрація істотно не змінюється. При подальшому збільшенні вмісту ВНТ концентрація частинок на поверхні дещо знижується. Найменша поверхнева концентрація спостерігається для зразка, що містить 6% ВНТ.

За допомогою кластерного аналізу оцінювали однорідність розподілу частинок наповнювача на поверхні плівки. Для цього фотографії поверхні плівок умовно поділили на задану кількість (25) кластерів. Після цього визначили поверхневу концентрацію частинок дисперсної фази в кожному кластері та розрахували коефіцієнт неоднорідності з використанням загальної концентрації для зразка. Результати розрахунку показано на рис. 3.

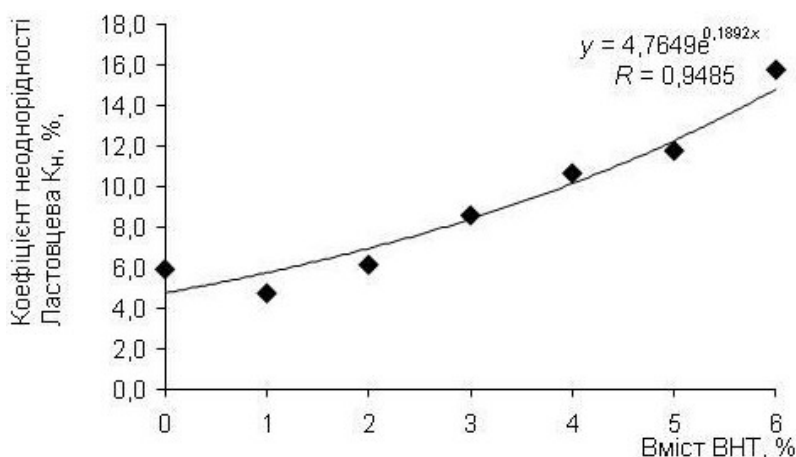


Рис. 3. Залежність коефіцієнта неоднорідності Ластовцева від вмісту ВНТ

З наведених даних випливає, що при вмісті ВНТ до 2 % коефіцієнт неоднорідності істотно не змінюється. При подальшому підвищенні концентрації відбувається лінійне збільшення коефіцієнта неоднорідності розподілу наповнювача на поверхні плівки.

Для досліджених композицій між коефіцієнтами неоднорідності та вмістом ВНТ існує нелінійна кореляційна залежність (рівняння показано на рис. 3) з коефіцієнтом кореляції 0,949.

У результаті аналізу наведених даних виявили, що для всіх композицій спостерігається задовільна однорідність розподілу частинок наповнювача. Залежність зазначеного коефіцієнта від вмісту обмідненого графіту протилежна – коефіцієнт Ластовцева зменшується зі збільшенням вмісту обмідненого графіту.

Найбільшу неоднорідність розподілу частинок дисперсної фази має композиція, що містить 6 % ВНТ.

При цьому зі збільшенням вмісту ОГ у наповнювачі збільшується однорідність його розподілу на поверхні композиційних плівок.

Отже, можна припустити, що зі збільшенням вмісту ОГ у наповнювачі дослідженого складу зменшується агрегація частинок ВНТ, що сприяє їх рівномірнішому розподілу при змішуванні та отриманні композиційних плівок.

Висновки

1. Визначено, що для поліетиленових композицій, які наповнені сумішшю ОГ і ВНТ, спостерігається задовільна однорідність розподілу частинок наповнювача – коефіцієнт неоднорідності Ластовцева не перевищує 11,8. При цьому для композицій із вмістом 94 % ПЕ та 6 % наповнювача існує кореляція між цим коефіцієнтом та вмістом наповнювача: зі збільшенням вмісту ВНТ (зменшенням вмісту ОГ) коефіцієнт Ластовцева прямо пропорційно збільшується.

2. Встановлено закономірності впливу співвідношення вуглецевих наповнювачів різної природи на їх поверхневу концентрацію в композиційних плівках на основі ПЕ.

3. Встановлено нелінійну кореляційну залежність між вмістом ВНТ у модифікованій добавці та коефіцієнтом неоднорідності розподілу частинок наповнювача на поверхні композиційної плівки.

4. За допомогою кластерного аналізу оцінено однорідність розподілу частинок вуглецевого наповнювача на поверхні композиційних плівок різного складу.

Исследовано распределение в полиэтиленовой матрице частиц углеродных наполнителей различной природы (омедненного графита, углеродных нанотрубок). Установлено, что соотношение содержания в полимере наполнителей различной природы существенно влияет на структуру композиционных пленок. На основе анализа изображений оценено качество смешения в композиционных пленках при раном соотношении в них углеродных наполнителей различной природы.

Ключевые слова: *микротография, омедненный графит, углеродные нанотрубки, токопроводность, свойства.*

Investigated distribution of particles of carbon fillers of different nature (copperplated graphite, carbon nanotubes) in the polyethylene matrix. Found that the ratio of content in a polymer of fillers of various nature have a significant impact on the structure of composite films. The method of image analysis assessed the quality of mixing in the composite films with various ratios of these carbon fillers of different nature.

Key words: *photomicrography, copperplated graphite, carbon nanotubes, conductive, properties.*

Література

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. В. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
3. Струмопровідні нанокompозити на основі поліетилену / Д. С. Новак, Н. М. Березенко, Т. С. Шостак та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 394–398.
4. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления
5. <http://www.nonstopsystems.com/radio/article-PANTRAC-carbon-brushes.pdf>
6. Електропровідні гуми. Вплив рецептурних і технологічних факторів на їхні властивості / Л. О. Мельник, О. О. Богатиренко, А. П. Піднебесний // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 50–51.

Надійшла 08.06.12 р.

УДК 666.233

И. В. Шугалей, М. А. Илюшин, И. В. Целинский, доктора химических наук

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия*

ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ И НАНОЧАСТИЦ ДРУГИХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ЛУЧА С НЕКОТОРЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ ПЕРХЛОРАТАМИ

Изучено влияние аллотропных форм углерода – детонационных наноалмазов, фуллеренов, многослойных нанотрубок, мелкодисперсной сажи – на восприимчивость перхлоратных комплексов металлов с полиазотистыми лигандами к лазерному импульсу. Показано, что в определенных условиях ДНА могут быть универсальным сенсбилизатором, снижающим порог инициирования светочувствительного энергетического материала к лазерному излучению.

Ключевые слова: аллотропная форма углерода, детонационный наноалмаз, фуллерен, нанотрубка, энергетический материал, лазерный импульс.

Современное развитие геологической разведки, добычи полезных ископаемых, вопросы закрытия утративших коммерческое значение шахт и скважин немыслимы без использования высокоэнергетических материалов (ЭМ) и изделий на их основе. Исторически добыча сырья всегда сопровождалась взрывными работами. В настоящее время коренным образом изменились требования к самим ЭМ и изделиям на их основе для этих целей, а также к условиям их применения. Важнейшими являются требования безопасности и экологичности. Взрывные технологии содержат следующие основные элементы: объект переработки (воздействия), заряд ЭМ, детонатор, линию передачи энергетического импульса, генератор энергии (подрыва). Риск аварийного взрыва во взрывных сетях связан, во-первых, со сверхпороговым воздействием на ЭМ (например, падение, пожар) и, во-вторых, с появлением в линии передачи энергии ложного иницирующего импульса. Безопасность взрывных работ повышается при использовании линии связи генератора энергии с детонатором, не передающей и не генерирующей ложные иницирующие импульсы при возникновении аварийных ситуаций. Лазерное иницирование – относительно новый способ подрыва ЭМ, отличающийся повышенной безопасностью. При лазерном иницировании обеспечивается высокий уровень изоляции светодетонатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне отсутствуют случайные источники