

*А. В. Гришин, О. А. Медведева, Е. С. Селянина, Д. В. Трофимов**

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

За последние 15 – 20 лет в различных лабораториях были получены нанокompозиты на основе десятков полимеров и углеродных наполнителей: нанотрубок (УНТ), нановолокон, частиц графена. Наибольшее число публикаций, посвященных созданию и свойствам таких материалов, относится к композитам на основе полиолефинов, типичными примерами которых являются нанокompозиты на основе полиэтилена (ПЭ) или полипропилена (ПП) и УНТ.

Значительный интерес к подобным композитам вызван стремлением получить материалы, которые сочетали бы низкую себестоимость и комплекс свойств, превосходящих свойства исходных полиолефиновых полимеров. Следует отметить, что наиболее важными для композитов на основе крупнотоннажных полимеров являются механические свойства, обеспечивающие их работоспособность в условиях эксплуатации изделий.

Углеродные нанонаполнители предоставляют широкие возможности регулирования свойств веществ без существенного изменения их состава за счет проявления размерных эффектов, которые влияют на электронные, термические, механические, электрические и другие свойства наполнителя и сказываются на свойствах материалов [1].

Так, УНТ обладают высокой способностью к упругой деформации, что повышает прочность при растяжении композитов с наполнителями на их основе. Они придают полимерам жесткость и повышают удельные характеристики значений прочности и жесткости композитов. Заметное улучшение свойств достигается меньшим по сравнению с другими наполнителями количеством вводимых веществ. Введение малых количеств УНТ существенно влияет на степень кристалличности, что связано с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности УНТ, участвует в кристаллизации.

Очевидно, это также связано с тем, что УНТ являются центрами зародышеобразования.

Можно предположить, что происходит структурообразование прилегающих к поверхности УНТ слоев полимера под действием π -электронов, облако которых существует над поверхностью углерод-

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора Н. Ф. Майниковой.

ных нанотрубок. Кроме того, видимо, меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности молекул полипропилена. При этом температура плавления композиций практически не меняется [2].

Известны работы, где детально исследуются свойства композитов, представляющих собой полиолефины с добавлением УНТ [1, 2].

Оптимальные составы композитов на основе ПП и ПЭ с углеродным наполнителем в виде нанотрубок (многослойных и с малым количеством слоев) определены в работе [2].

Целью данной работы являлось исследование температурных зависимостей теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена и полиэтилена, наполненных УНТ.

Использовали полипропилен марки 01030, применяемый для литьевых и экструзионных изделий, и полиэтилен высокого давления марки 158-13-020.

Углеродные нанотрубки (УНТ) получены на катализаторе $\text{Co} + \text{Mo/MgO}$. Удельная поверхность наполнителя – $1308 \text{ м}^2/\text{г}$ [2].

Для регулирования взаимодействия и улучшения совместимости ПЭ и ПП с УНТ применяли олигооксипропиленгликоль [2].

Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в смесителе с ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ 91 [2].

Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере.

Температурные зависимости теплопроводности ПП и ПЭ, содержащих УНТ, получены с помощью измерительной системы (ИС), позволяющей в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через программно определяемые интервалы времени. Для определения теплопроводности в измерительной системе используется метод динамического λ -калориметра [3, 4].

Измерительная система построена в результате существенной модернизации измерителя теплопроводности ИТ-400.

Сигналы с термопар подаются на входы аналого-цифровой платы, которая имеет программно-управляемый усилитель сигналов, что позволяет изменять диапазон подаваемого напряжения. Термостатирование адиабатической оболочки реализуется программным обеспечением измерительной системы через выходные сигналы ЦАП платы. Напряжение питания основного электрического нагревателя измерительной ячейки ИС обеспечивает соблюдение условий установившегося теплового режима второго рода при разогреве образца. Программное управление ИС при реализации эксперимента осуществляется программным обеспечением на языке Delphi.

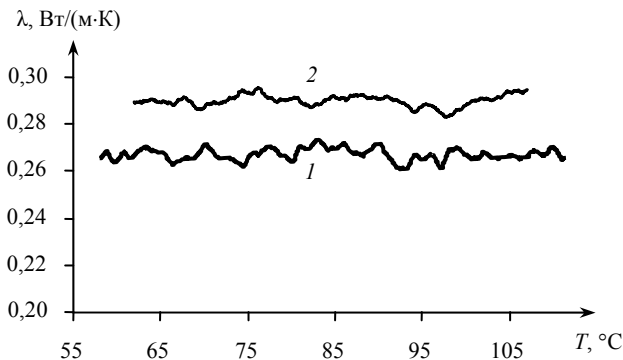


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности ПП (1) и композита на основе ПП, содержащего 0,1% масс. УНТ (2)

Зависимости теплопроводности исходного полипропилена марки 1030, применяемого для литьевых и экструзионных изделий, и композиционного материала на его основе с наполнителем УНТ (в количестве 0,1% масс.) от температуры представлены на рис. 1.

Каждая из зависимостей представляет собой результат усреднения пяти параллельных опытов.

Наполнение полипропилена углеродными нанотрубками (в количестве 0,1% масс.) несколько повышает теплопроводность композиционного материала во всем исследуемом интервале значений температуры (55...110 °С), фактически не меняя характера зависимости.

Предложенные методы повышения физико-механических свойств полипропилена (указанной выше марки) путем введения углеродных нанотрубок оказались эффективными и для матрицы на основе полиэтилена высокого давления [2].

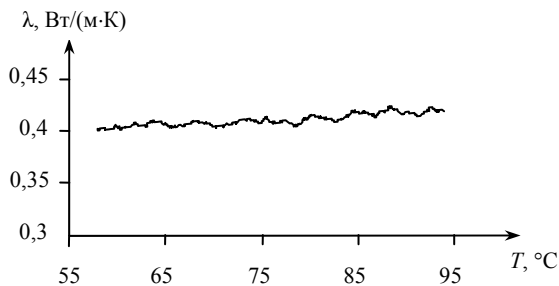


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилена высокого давления с углеродными нанотрубками (0,5% масс)

Температурная зависимость теплопроводности композиционного материала на основе ПЭ, наполненного углеродными нанотрубками, представлена на рис. 2. Концентрация углеродного нанонаполнителя (УНТ) – 0,5% масс.

Учитывая высокую теплопроводность отдельных углеродных нанотрубок, входящих в состав композиционного материала, теплопроводность композита на основе ПЭ высокого давления, полученного с их помощью, повышается с величины $\lambda = 0,31 \dots 0,33$ Вт/(м·К) до $\lambda = 0,4 \dots 0,42$ Вт/(м·К).

Список литературы

1. Раков, Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 27 – 47.
2. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями / Д. Ю. Шитов, Т. П. Кравченко, В. С. Осипчик, Э. Г. Раков // Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29 – 32.
3. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков / Н. Ф. Майникова, С. С. Никулин, В. С. Осипчик и др. // Пластические массы. – 2014. – № 9–10. – С. 35 – 37.
4. Измерительно-вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / Н. Ф. Майникова, Ю. Л. Муромцев, В. И. Ляшков, С. В. Балашов // Заводская лаборатория. – 2001. – Т. 67, № 8. – С. 35 – 37.

Кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»