

Многофункциональные композиционные материалы на основе ТТТ и наноразмерных углеродных наполнителей. Получение методом полимеризации *in situ* и свойства.



Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М.,
Щеголихин А.Н., Шевченко В.Г., Крашенинников В.Г.,
Монахова Т.В., Мурадян В.Е.

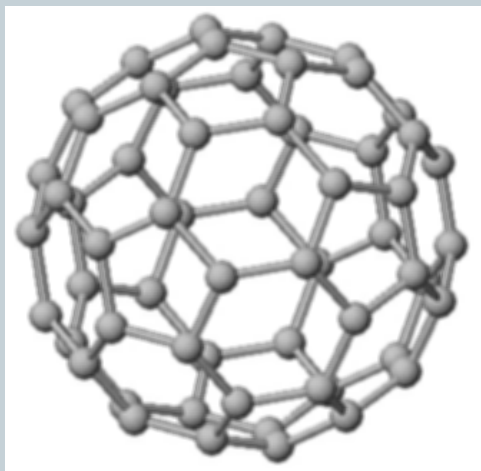
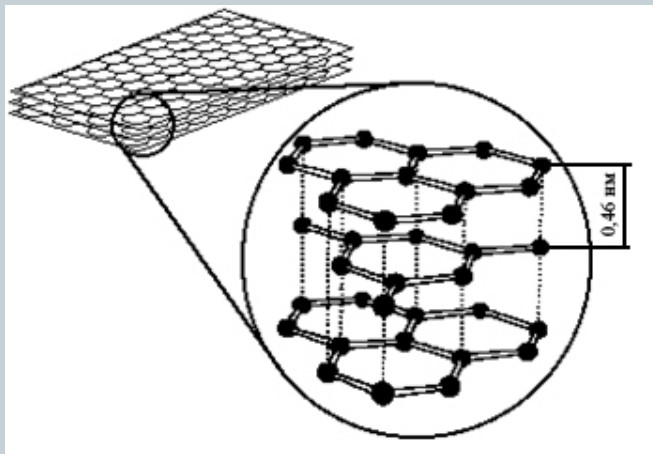
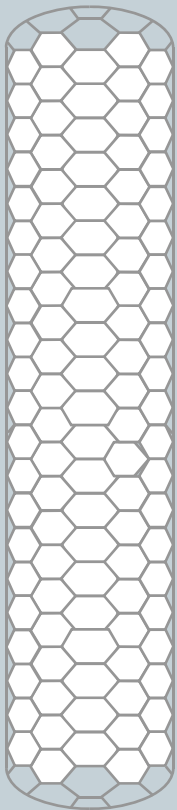
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН

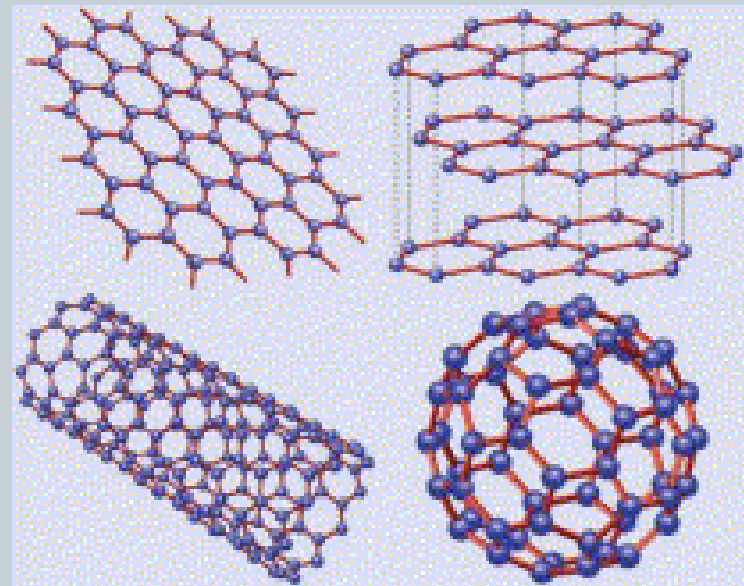
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

Институт проблем химической физики РАН

Углеродные наноразмерные наполнители

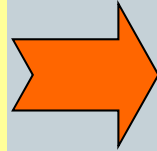


+ ПОЛИПРОПИЛЕН
полимеризация in situ



Получение графеновых нанопластин (ГНП)

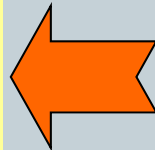
Получение оксида графита
методом глубокого
окисления



Восстановление водной суспензии
оксида графита
гидразингидратом с
ультразвуковой обработкой



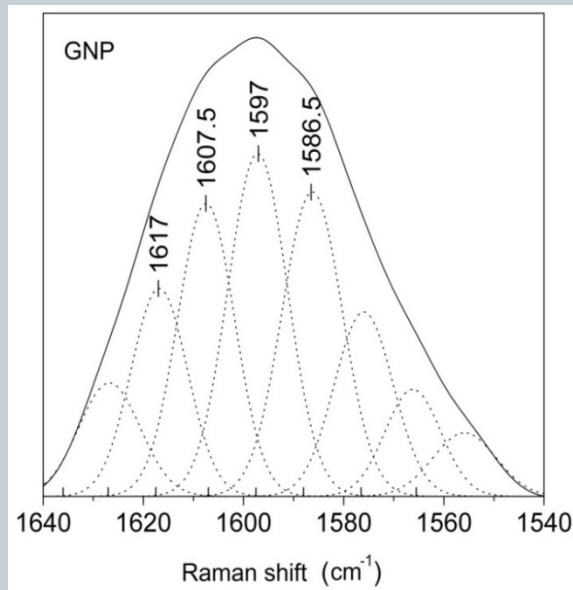
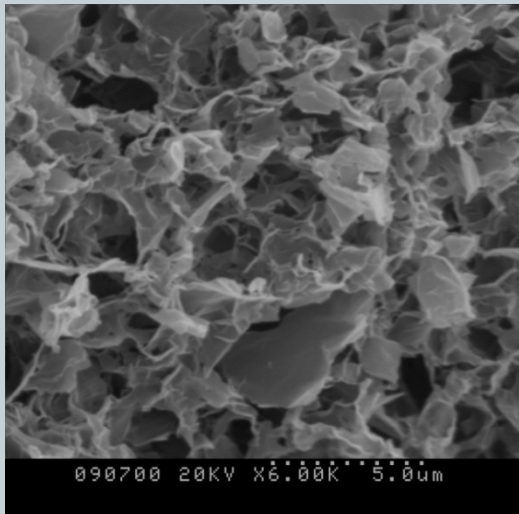
Диспергирование в
ультразвуковой ванне и
лиофильная сушка



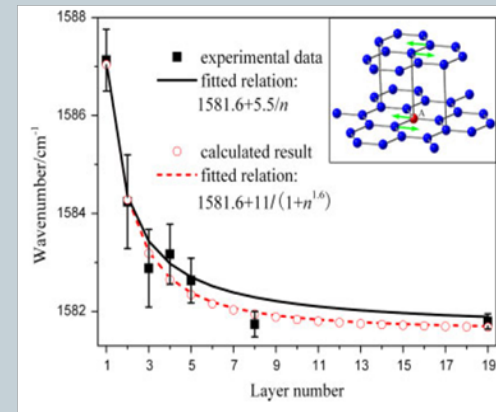
Фильтрация полученного продукта с
последующей промывкой
бидистиллированной водой

Характеристика графеновых нанопластин (ГНП)

СЭМ микрофотография исходных ГНП



Связь длины волны G-полосы от числа слоев в углеродных материалах



Данные РФА

$$d_{002} = 4.73 \text{ \AA}$$

$$L_c = 11.27 \text{ \AA}$$

G-полоса в КР спектре ГНП

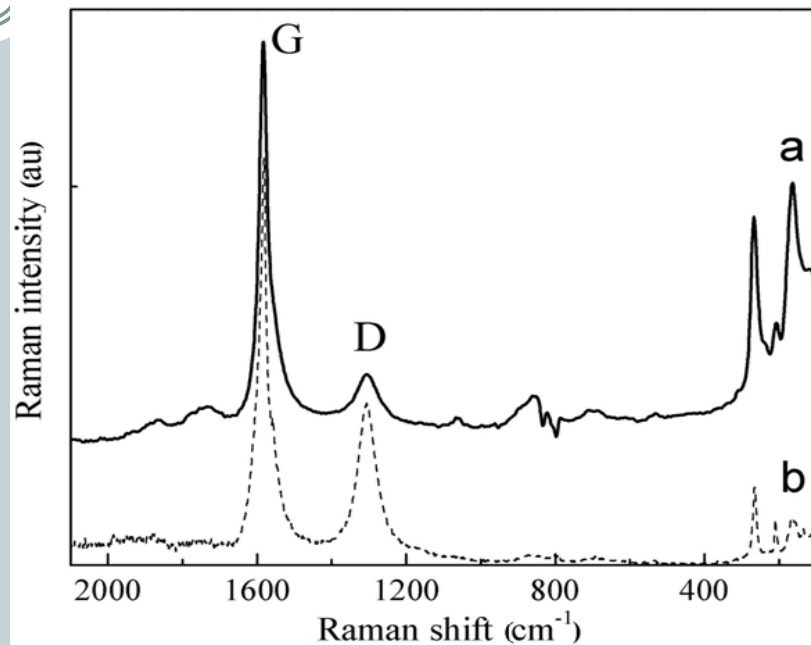
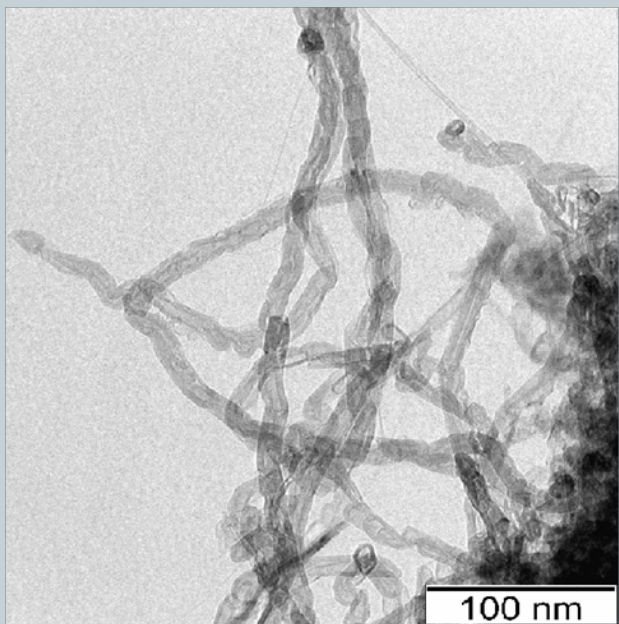
$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda^4 \times I_G / I_D$$

$$L_a = 45 \text{ нм}$$

$$L_a / L_c \approx 40$$

H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng and G. Lan,
Vibrational properties of graphene and graphene layers.
J. Raman Spectrosc. 2009, 40, 1791-1796

Характеристика многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)



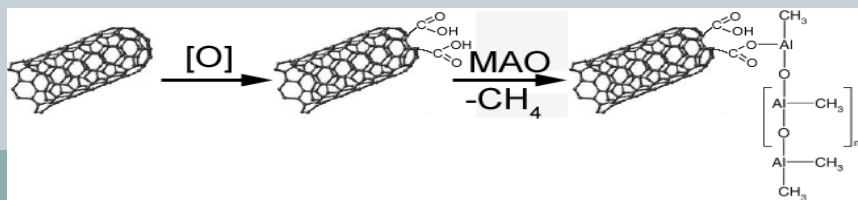
Многостенные УНТ. $d < 10$ нм, $l \sim 10$ мкм. Чистота продукта $\sim 95\%$

На Raman-спектрах очищенных кислотной обработкой УНТ (кривая a) наблюдается существенное уменьшение интенсивности полосы беспорядка (D пик) по сравнению с данными для исходных УНТ (кривая b).

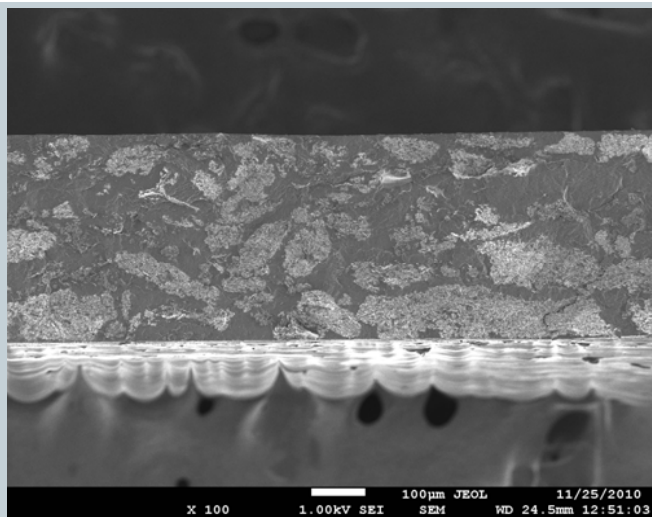
Влияние условий полимеризации на активность системы рац- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{Ph}-2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ $T_{\text{пол}} = 60^\circ\text{C}$



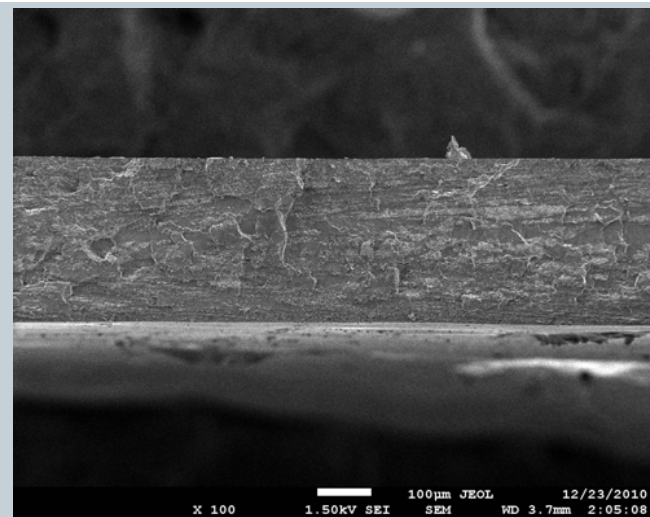
Наполнитель, гр	Zr, 10^7 моль	Al/Zr	Время, мин	Выход, гр	A (кгППП/ ммольZr·ч)	у.н., % масс	D 998	
							D 973	
ИППП/ГНП								
-	1.1	20000	24	23.0	380	-	0.84	
0.019	3.4	10720	15	18.0	213	0.1	0.83	
0.106	4.5	9260	15	14.9	134	0.6		
0.091	5.0	6930	10	4.1	70	2.3		
ИППП/ГНП (УЗ 20 мин)								
0.05	5.3	6500	23	9.0	44	0.6		
0.1	3.6	7010	30	5.4	30	1.9		
ИППП/МУНТ								
0.03	3.7	14500	12	7.0	95	0.4		
0.07	4.4	14900	15	8.2	75	0.9	0.85	
0.08	4.6	15200	5.5	4.0	95	2.1		



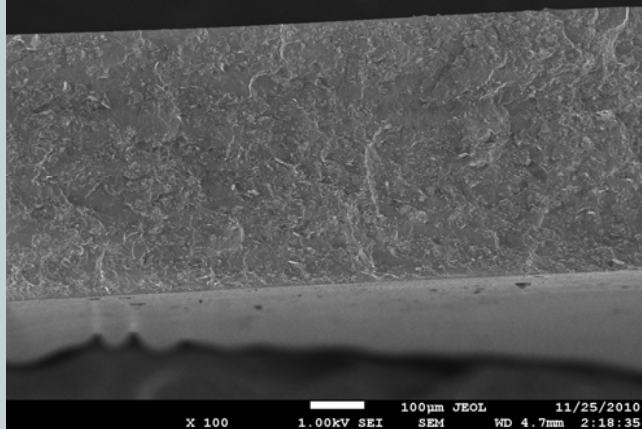
Снимки пленок ИППП/ГНП, полученные сканирующей электронной микроскопией (увеличение x100)



а)



б)



в)

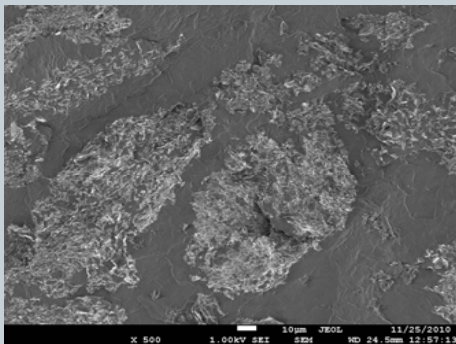
а) - ППП/ГНП исходный
б) - ППП/ГНП обработанный УЗ (60 мин)
в) - ППП/ГНП обработанный УЗ (20 мин)

Микрофотографии композиционных материалов, полученные методами электронной микроскопии

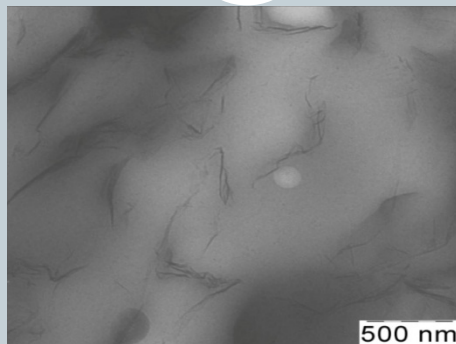
СЭМ

ПЭМ

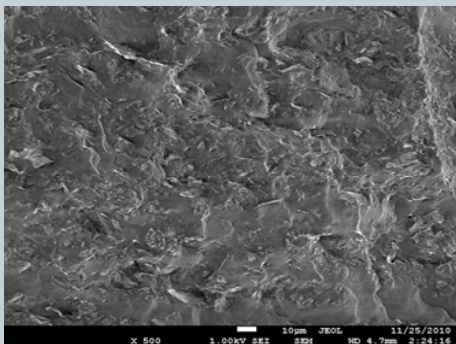
а)



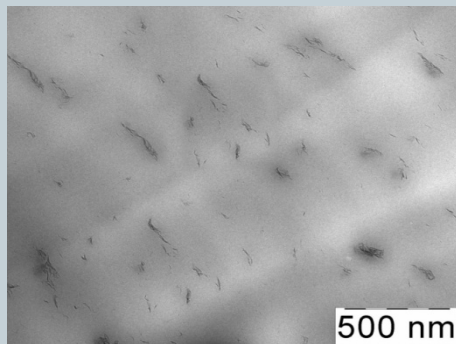
б)



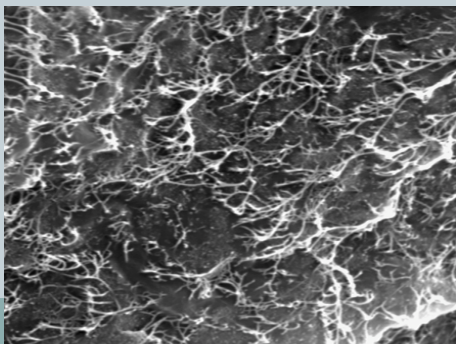
в)



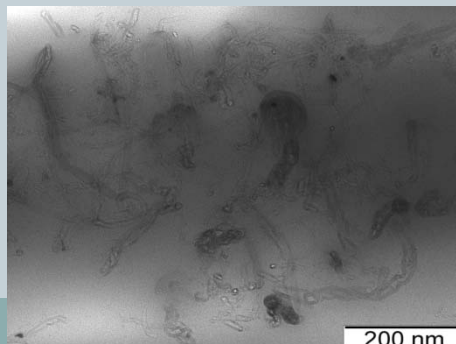
г)



д)



е)



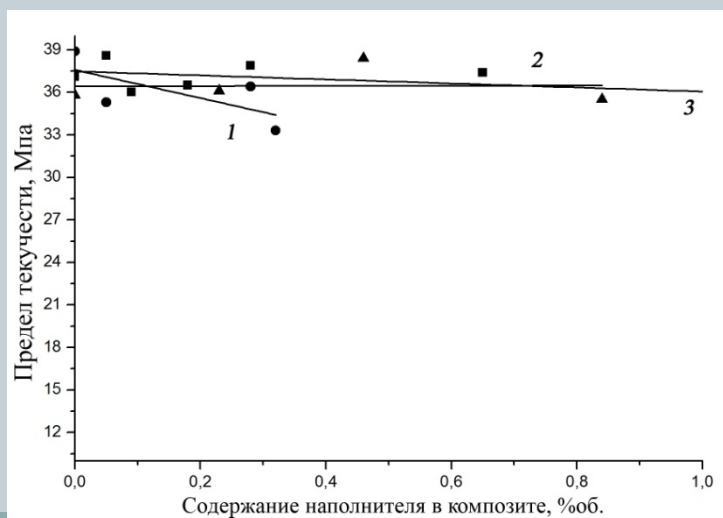
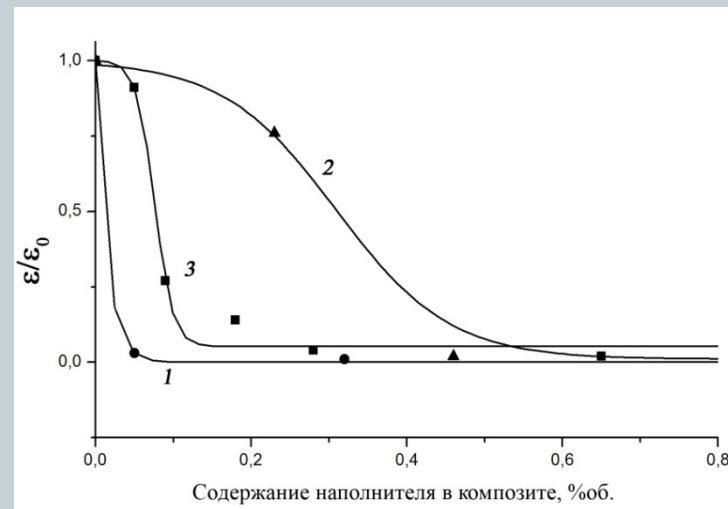
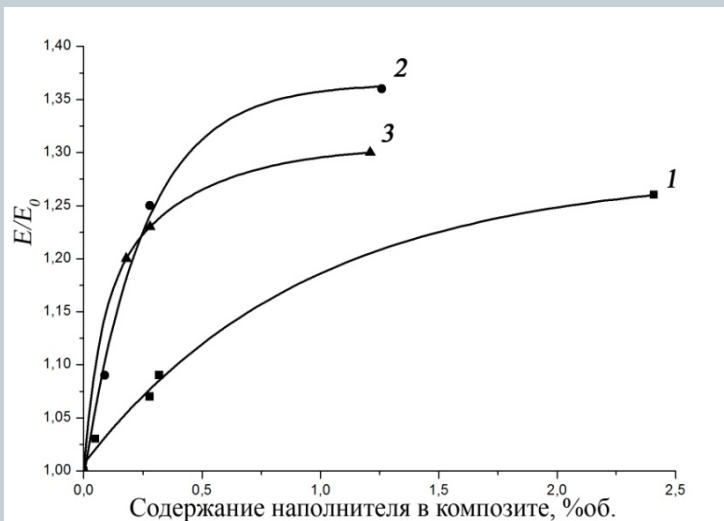
а, б) ИПТП+ГНП/без УЗ (2,3%мас)

в, г) ИПТП+ГНП/УЗ (20 мин) (1,8%мас)

д,е) ИПТП+МУНТ (2,1%мас)

СЭМ получены Горенбергом А.Я.
ПЭМ получены Абрамчуком М.Г. (МГУ)

Деформационно-прочностные свойства



1 - ПП/ГНП исходный
2 - ПП/ГНП обработанный УЗ (20 мин)
3 - ПП/МУНТ

Теплофизические свойства (ДСК)



ИППП/ГНП

ИППП/ГНП обработанный ультразвуком

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

ПЛАВЛЕНИЕ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

ПЛАВЛЕНИЕ

% _{мас}	КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ		ПЛАВЛЕНИЕ		% _{мас}	КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ		ПЛАВЛЕНИЕ	
	$T_{кр}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{кр}$ (Дж/г)	$T_{пл}(^{\circ}C)$	ΔH (Дж/г)		$T_{кр}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{кр}$ (Дж/г)	$T_{пл}(^{\circ}C)$	ΔH (Дж/г)
0	105.5	102.0	154.6	100.8	0	105.5	102.0	154.6	100.8
0.1	107.8	97.3	157.9	99.1	0.2	113.5	92.4	156.4	106.3
0.6	108.9	97.7	158.6	97.8	2.7	122.5	95.4	157.8	95.5
2.3	121.1	102.5	158.2	93.2	6.3	119.1	97.3	155.4	97.0
5.1	117.7	96.3	155.5	102.0	11.56	123.4	105.0	158.3	110.7

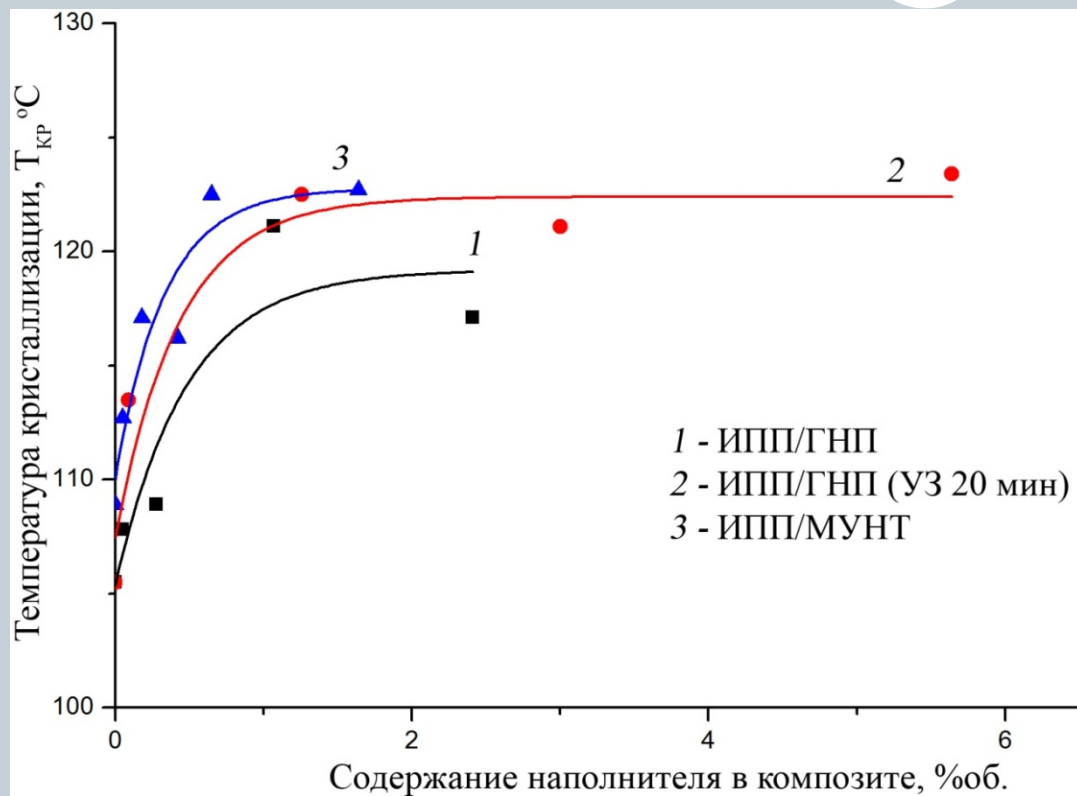
ИППП/МУНТ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

ПЛАВЛЕНИЕ

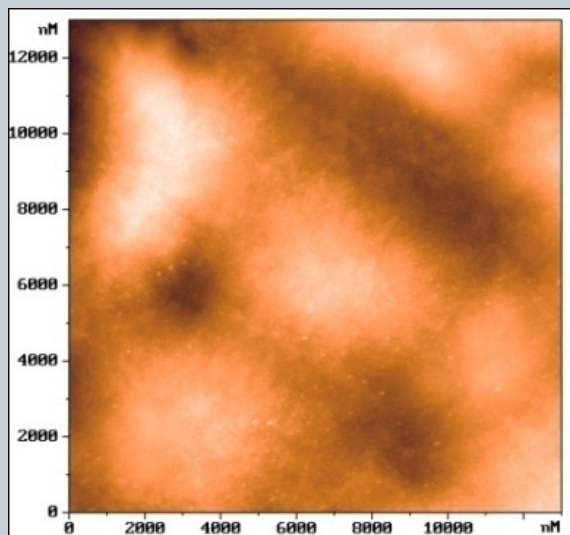
% _{мас}	$T_{кр}(^{\circ}C)$	ΔH (Дж/г)	$T_{пл}(^{\circ}C)$	ΔH (Дж/г)
0	108,9	89,2	156.6	90.7
0.1	112.7	94.6	156.3	97.2
0.4	117.1	91.2	157.1	92.2
1.4	122.5	92.5	158.1	93.7
3.5	122.7	90.2	157.5	94.8

Зависимость температуры кристаллизации от степени наполнения композита

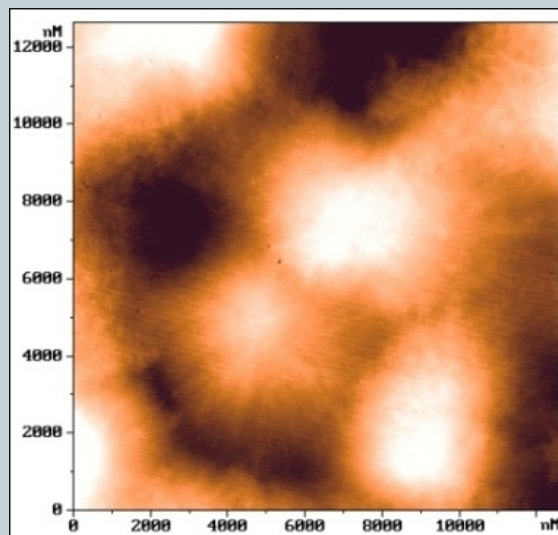


Для всех наполнителей уже при малых степенях наполнения наблюдается увеличение $T_{кр}$ (18-20°C), что говорит о нуклеирующем действии наноразмерных углеродных наполнителей.

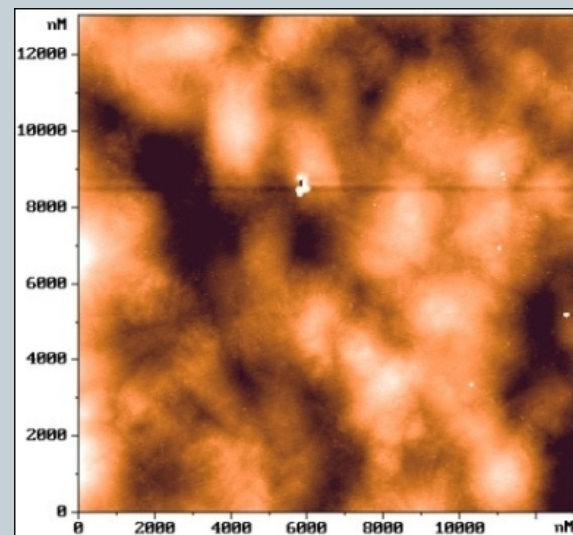
Атомно-силовая микроскопия пленок



а)



б)

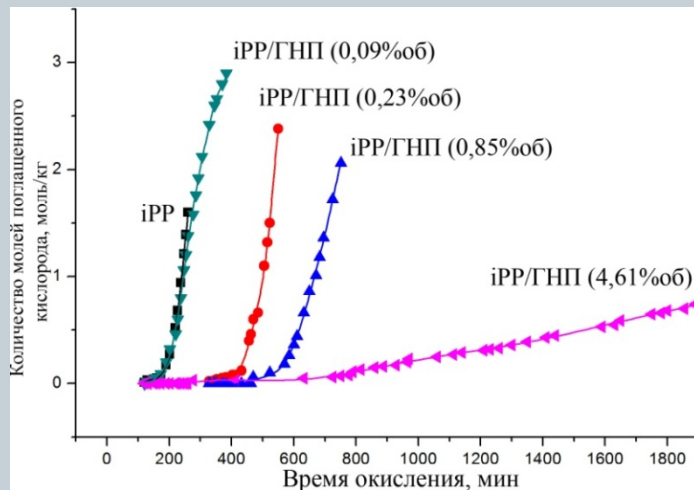
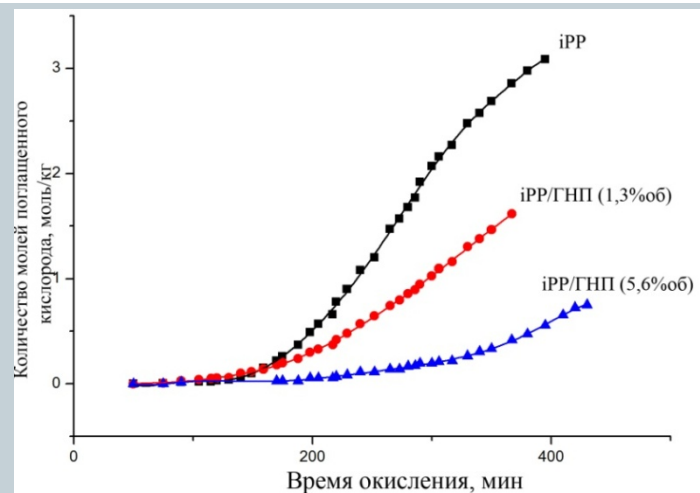
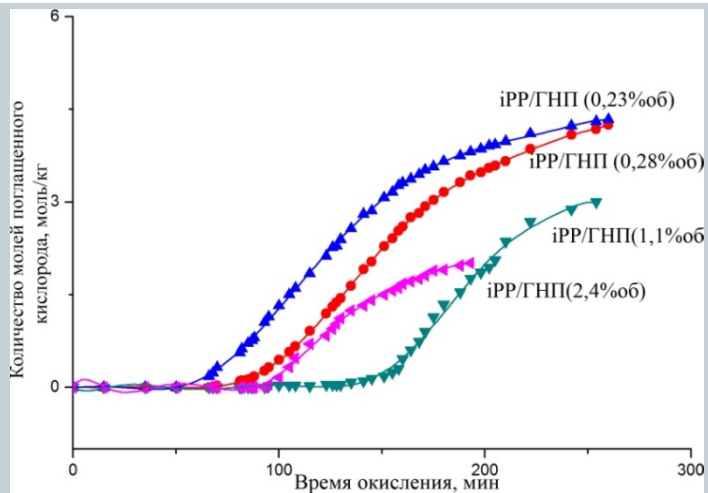


в)

а - ИПП; б - ИПП/ГНП (0,4%масс)
в - ИПП/ГНП (5%масс)

Снимки были получены Тимофеевой В.А.
И Белковой Г.В. (лаб. Соловьевой А.Б.)

Термоокислительная деструкция композитов ИПП/ГНП (130°C , O_2 -300 мм Нг)



Кривые поглощения кислорода при термоокислительной деструкции композитов

а) ИПП/ГНП

б) ИПП/ГНП (обработанные УЗ 60 мин)

в) ИПП/ГНП (обработанные УЗ 20 мин)

Периоды индукции и скорости окисления

ИТПП/ГНП без обработки ультразвуком

%об	Период индукции (мин)	Скорость окисления ($\cdot 10^3$ моль\кг·сек)
0	130	46
0,05	68	60
0,3	75	43
1,1	145	70
2,4	100	28

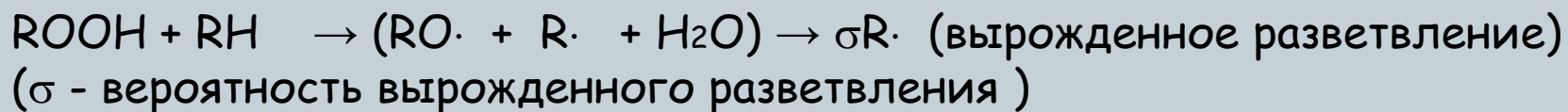
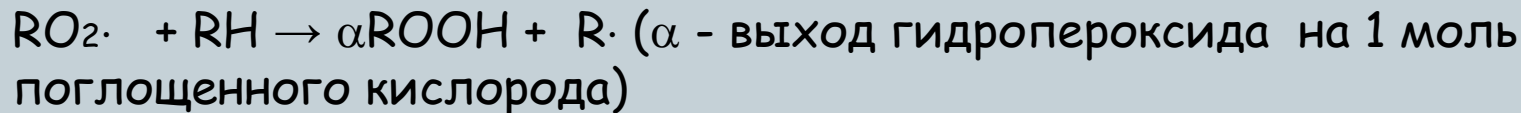
ИТПП/ГНП обработка ультразвуком (60 мин)

%об	Период индукции (мин)	Скорость окисления ($\cdot 10^3$ моль\кг·сек)
0	130	46
0,09	165	33
1,3	110	15
5,64	190	9

ИТПП/ГНП обработка ультразвуком (20 мин)

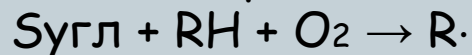
%об	Период индукции (мин)	Скорость окисления ($\cdot 10^3$ моль\кг·сек)
0	130	46
0,2	385	47
0,8	470	22
4,6	750	0,83

Реакции окисления полипропилена

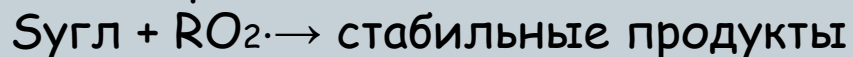


В присутствии углеродного наполнителя возможно -

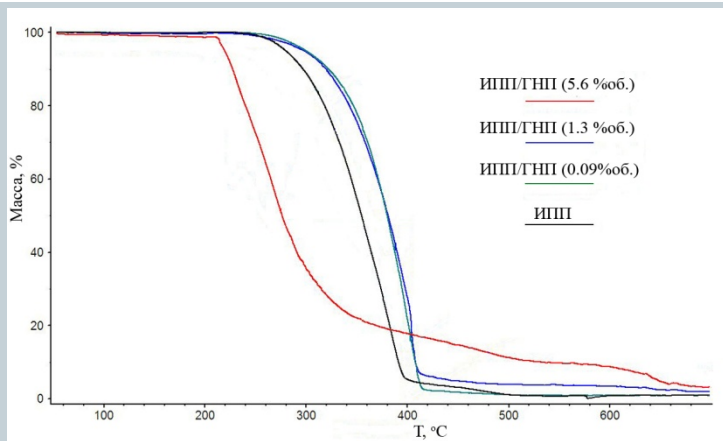
1. инициирование на поверхности



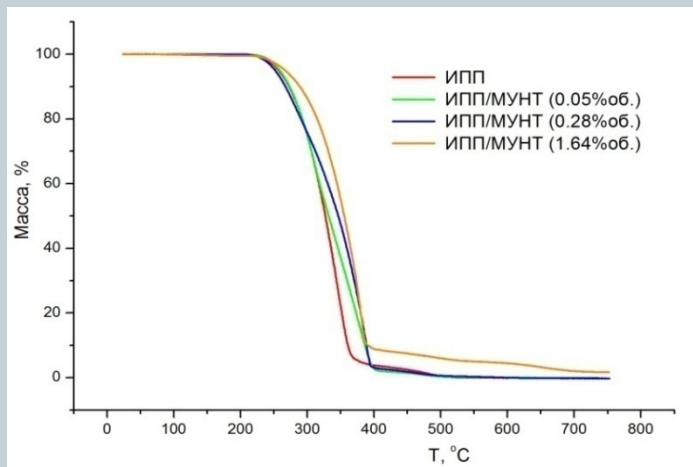
2. Линейный обрыв



Термогравиметрический анализ композитов



ИПП/ГНП (УЗ 60 мин)



ИПП/МУНТ

При введении в матрицу 0.1-2%об ГНП или МУНТ отмечается увеличение T_{max} на 20-30°C по сравнению с ПП.

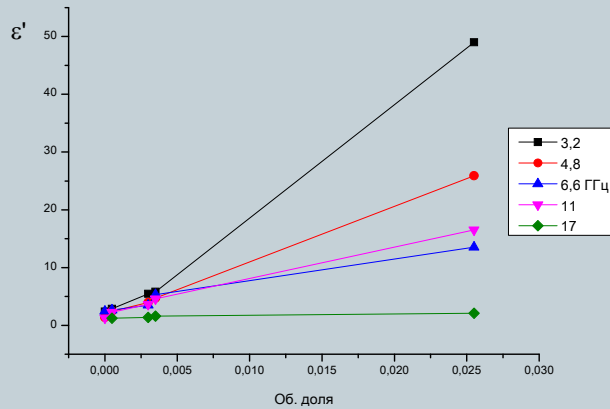
содержание наполнителя, % об	T_{max} , °C
ИПП	363
ИПП/ГНП (УЗ 20 мин)	
0.1	395
0.9	396
4.7	226
ИПП/ГНП (УЗ 60 мин)	
0.1	399
1.3	402
5.7	266
ИПП/МУНТ	
0.3	389
0.7	396
1.7	383

Электрофизические свойства

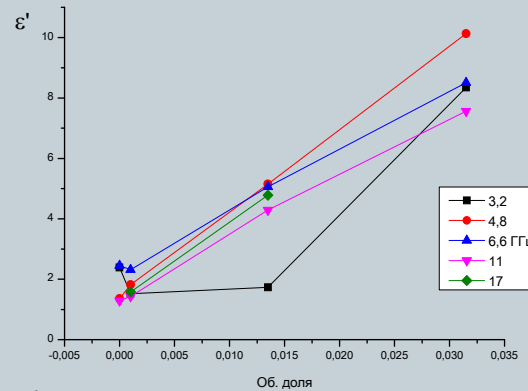


Диэлектрическая проницаемость

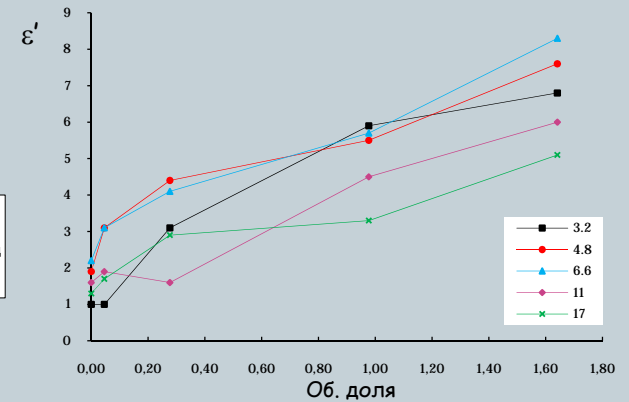
ИППП/ГНП



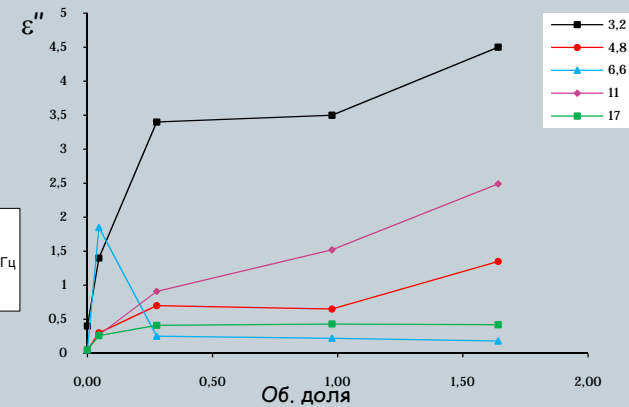
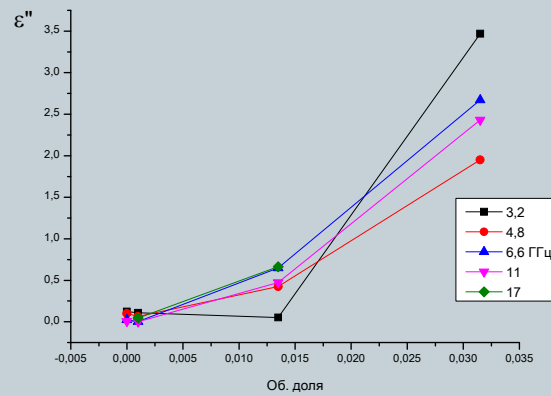
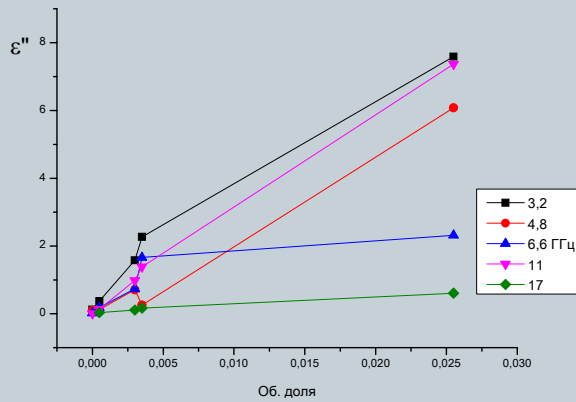
ИППП/ГНП обработанные ультразвуком 60 мин



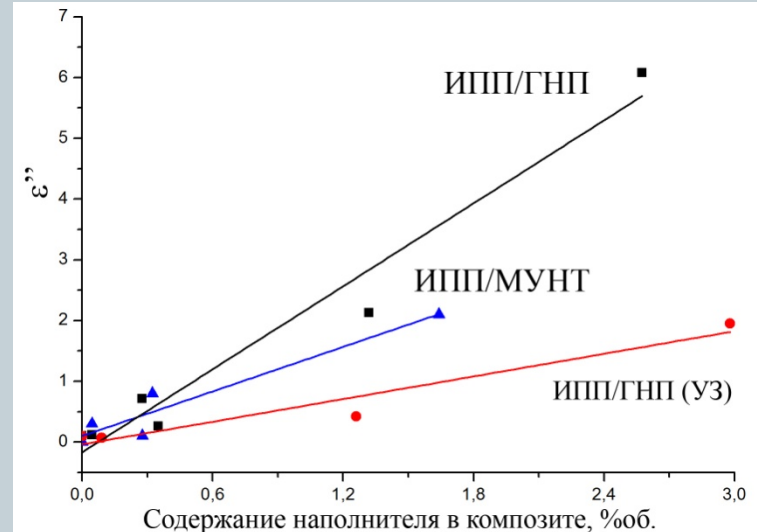
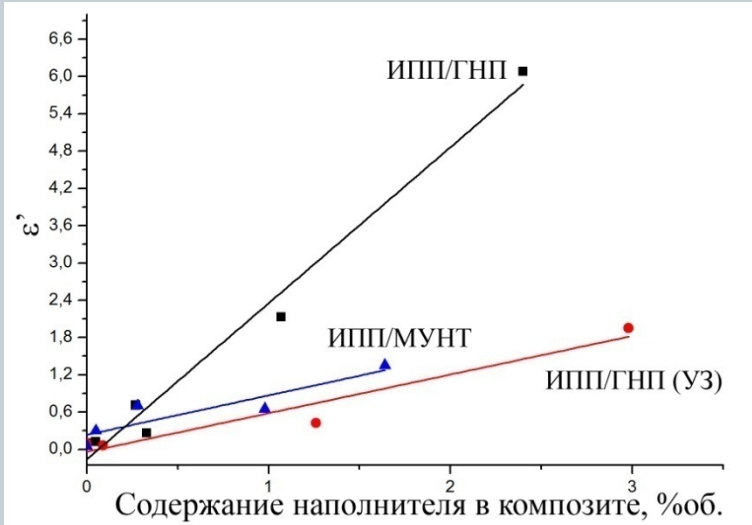
ИППП/МУНТ



Диэлектрические потери



Сравнение диэлектрических характеристик исследуемых композиционных материалов



ϵ' – диэлектрическая проницаемость (4,8 ГГц)

ϵ'' – диэлектрические потери (4,8 ГГц)

Материал	Коэффициент формы l/d
ИППП/ГНП	112
ИППП/ГНП (УЗ 20 мин)	48
ИППП/ГНП (УЗ 60 мин)	39

Коэффициент отражения электромагнитных волн от образцов композитов

Материал, % об.	Коэффициент отражения (%) 35 ГГц, дБ
ИППП	95
ИППП/ГНП (0.05)	89
ИППП/ГНП (0.35)	83
ИППП/ГНП (УЗ) (1.0)	71
ИППП/ГНП(УЗ) (4.7)	30

Материал, % об.	Коэффициент отражения (%) 35 ГГц, дБ
ИППП	95
ИППП/МУНТ (0.3)	79
ИППП/МУНТ (1.0)	66
ИППП/МУНТ (1.7)	52

Толщина пленок 300 мкм

Определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн при разных частотах СВЧ-диапазона от образцов композитов, расположенных на металлической подложке. Полученные композиты обладают хорошими электродинамическими свойствами и являются перспективными материалами для создания поглощающих экранов.

Выводы



- Определены оптимальные условия получения композиционных материалов на основе ПП и нанокремниевых наполнителей методом полимеризации *in situ* в среде жидкого пропилена.
- Для всех синтезированных композитов введение углеродных наполнителей в ПП оказывает заметный нуклеирующий эффект, приводя к увеличению $T_{кр}$ полимеров на 18 – 20°C.
- Показано, что введение ГНП и МУНТ приводит к увеличению модуля упругости (25-30%). Для композитов с ГНП, обработанными УЗ, материалы сохраняют эластичность до более высоких степеней наполнения.
- Исследование термоокислительной деструкции ИПП в композитах до $T_{пл}$ показало, что индукционный период окисления значительно увеличивается и скорость процессов ТОД снижается при введении ГНП (особенно эффективно для ГНП, обработанного УЗ), т.е. частицы ГНП оказывают стабилизирующий эффект.
- По данным ТГА при малых концентрациях наполнителя (0.5-1%об) наблюдается заметное увеличение $T_{макс.}$ на 20-30°C по сравнению с ИПП.
- При введении ГНП и МУНТ в матрицу ИПП отмечается рост диэлектрической проницаемости. Композиты характеризуются высокими диэлектрическими потерями в области СВЧ и обладают хорошими электродинамическими свойствами.
- Использование ГНП в качестве наполнителя вследствие доступности их получения более перспективно для получения материалов, которые могут использоваться в качестве поглощающих экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона.