

УДК 536.2:532/533;533.6

ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА

С.М. ДАНИЛОВА-ТРЕТЬЯК, Л.Е. ЕВСЕЕВА, С.А. ТАНАЕВА⁺, К.В. НИКОЛАЕВА

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Проведено экспериментальное исследование влияния концентрации углеродсодержащего наполнителя на теплофизические свойства и тепловое поведение наполненных полимеров на основе полиамида-6. Показано, что углеродные наноматериалы повышают тепло- и теплопроводность полимерных композитов. Модификация наноматериалами улучшает стабильность структуры композита при высокотемпературном нагреве, его термостойкость. При выгорании связующего углеродные наночастицы являются «мостиками», соединяющими волокна наполнителя, упрочняя тем самым материал.

Ключевые слова: композиционные материалы, полиамид, углеродные нанонаполнители, термический анализ, теплопроводность, теплопроводность, удельная теплоемкость.

Введение

Полиамиды (ПА) — пластмассы на основе линейных синтетических высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи амидные группы. ПА широко используются в машиностроении, текстильной промышленности, медицине и в других областях. Среди марок ПА, выпускаемых промышленностью, наиболее известен полиамид-6, который является частично кристаллическим термопластичным полимером, обладающим высокой прочностью, жесткостью и ударной вязкостью, а также стойкостью к воздействию внешней среды. Большая часть свойств объясняется наличием амидных групп, которые связаны между собой с помощью водородных связей.

Ряд свойств ПА зависит от их кристаллического строения, в частности от содержания воды. ПА взаимодействуют с окружающей средой, обратимо впитывая влагу, при этом вода собирается в его аморфных областях. Так, например, в окружении воздуха полиамид-6 принимает примерно 2,5–3,5% воды. Влагопоглощение ПА напрямую влияет на их долговечность и морозостойкость, на подверженность влиянию ультрафиолетовых лучей.

Температура плавления полиамида-6 колеблется в пределах 220–225 °С, плотность 1,084–1,235 г/см³. Коэффициент теплопроводности при 20 °С имеет значение около 0,29 Вт/м·К.

Существенно улучшают эксплуатационные

характеристики и расширяют возможности применения ПА дисперсные и волокнистые наполнители, а в последнее время и углеродные наноматериалы (УНМ) [1, 2]. Введение УНМ в ПА повышает электропроводимость композитов, а при достижении определенной концентрации УНМ материал становится электропроводным.

Цель работы — экспериментальные и аналитические исследования влияния типа и концентрации наполнителя на теплофизические свойства и тепловое поведение полимерных композитов на основе полиамида.

Материалы и методы исследования

В данной работе исследовали влияние типа и концентрации наполнителя на тепловое поведение и теплофизические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6 марки 210/310 (ТУ РБ 500048054.037-2002) производства ОАО «Гродно Химволокно». Нанокомпозиты изготавливали методом смешения компонентов в растворе (толуол — по технологии изготовителя [3, 4]) с наложением ультразвукового поля в «Гродненском филиале НИЦ ПР ИТМО НАН Беларуси». Наполнителями были порошки углеродного наноматериала (ИТМО НАН Беларуси) и нано-алюминия (ИТПМ СО РАН). УНМ — продукт пиролиза углеродсодержащих газов в каталитически активном кипящем слое, получаемый в лаборатории «Дисперсных систем» НАН Беларуси, на экспери-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: tanaeva@itmo.by

ментальной установке производительностью 50–70 г/ч. Синтезируемый материал представляет собой сильно переплетенные друг с другом многослойные углеродные нанотрубки диаметром 10–20 нм (95%) и примеси металлического катализатора (до 5%). Преимущественное содержание трубчатых структур, несущественно различающихся своим диаметром, позволяет считать данный материал монодисперсным. Удельная поверхность УНМ — 113,5 м²/г. Метод смешения в растворе в отличие от метода смешения в расплаве позволяет получать материалы с более равномерным распределением дисперсной фазы. Состав исследуемых материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Состав исследуемых образцов

№ образца	Матрица	Наполнитель
1	ПА	—
2		50% УНМ
3		20% УНМ
4		20% УНМ + 10% Al
5		10% Al + 1% УНМ
6		10% Al

Тепловое поведение композитов исследовали на синхронном термоанализаторе STA449F3 Jupiter (NETZSCH), при этом величина навески чистого ПА составила 100,7 мг, наполненных образцов — 50 мг. Теплофизические свойства образцов чистого ПА и ПА, гибридно-наполненного УНМ и частицами наноалюминия, исследовали на приборе LFA457 Microflash (NETZSCH).

Результаты и их обсуждение

Исследование теплового поведения композитов

проводили в атмосфере азота в диапазоне температур от комнатной до 500 °С. Скорость нагрева 2 °С/мин. Как показано на рис. 1, наполненный и ненаполненный ПА имеют сходное тепловое поведение до 325 °С, после чего процесс термодеструкции начинает зависеть от состава материала. Для 50% наполненного ПА температура начала термодеструкции оказывается ниже на 17 °С. При увеличении концентрации наполнителя температура начала терморазложения уменьшается. Температура максимальной скорости разложения также смещается на 13–25 °С в более низкотемпературную область. Таким образом, введение наноматериалов не увеличивает термостойкость ПА. Термодеструкция приводит практически к полной потере массы первоначального образца ненаполненного ПА. Потеря массы для наполненного образца намного меньше (пропорционально степени наполнения) и соответствует концентрации матрицы.

Следует также обратить внимание на остаточную массу образца ПА+20%УНМ, которая равна 24% и, по-видимому, соответствует степени наполнения данного материала в 24, а не в 20%. После 325 °С на кривой ДТА для ненаполненного ПА наблюдается экзопроцесс, который по мере увеличения концентрации наполнителя исчезает. При небольшой концентрации в 10 мас.% наноалюминия этот процесс еще имеет место, причем он расщепляется на несколько пиков. Это свидетельствует о фазовых или структурных превращениях в материале в процессе термодеструкции. По мере повышения температуры, как мы предполагаем, происходит удлинение и упорядочивание полимерных цепей. Эти процессы исчезают при увеличении концентрации наноапполнителя, который существенным образом сокращает

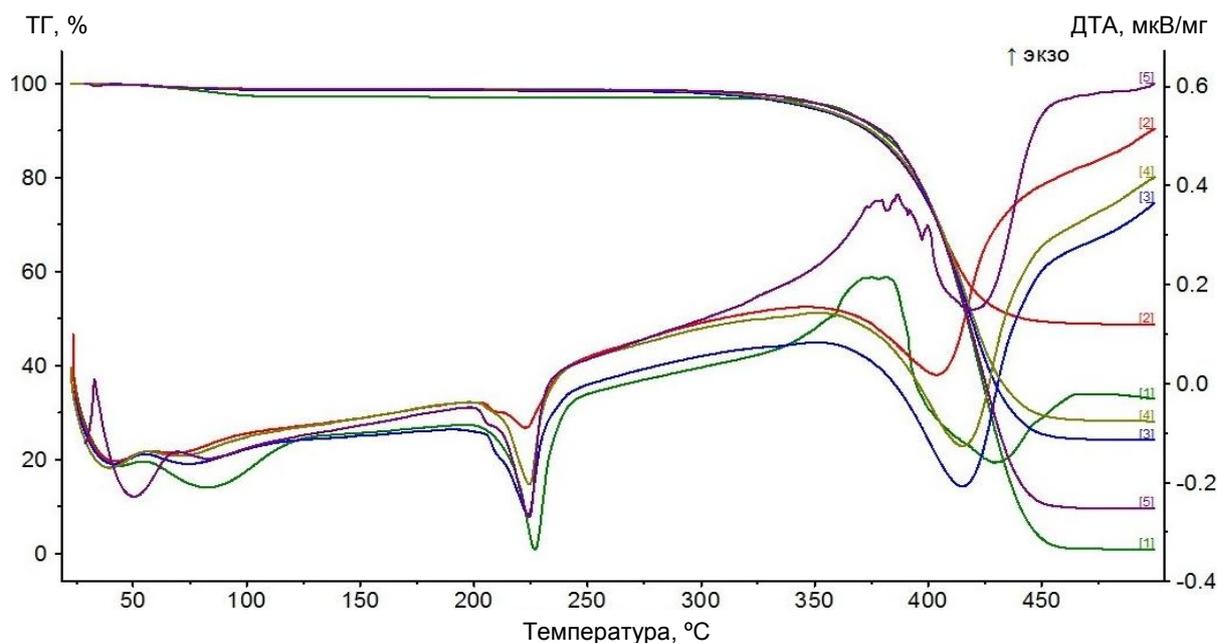


Рисунок 1 — Термограммы исследуемых образцов: 1 – ПА; 2 – ПА+50%УНМ; 3 – ПА+20%УНМ; 4 – ПА+20%УНМ+10%Al; 5 – ПА+1%УНМ+10%Al

межфазные расстояния. Для уточнения протекающих процессов необходимы дополнительные исследования [5].

Влияние типа и концентрации нанонаполнителя на плавление показано на рис. 2. Энергия, затрачиваемая на плавление полимера, уменьшается (площадь пика), и пик расщепляется на два, что может означать появление двух температур плавления: полимера, находящегося в межфазном слое, и собственно полимера. Причем, межфазный слой начинает плавиться раньше чистого ПА. Такое поведение можно интерпретировать в терминах двухслойной модели [6]. Согласно этой модели межфазный слой с частично или полностью подавленной подвижностью находится возле стенок УНТ. При анализе экспериментальных кривых на рис. 2 проводили сравнение не только площадей плавления, но и принимали во внимание фактическую долю полимера в композите.

Таким образом, понижение температуры плавления и температуры разложения, а также плавление межфазного слоя при более низкой температуре, чем у ненаполненного ПА, может свидетельствовать о более слабом взаимодействии

частиц УНМ с ПА и пластифицирующем воздействии УНМ на полимер. Данный эффект может быть также связан с тем, что состав УНМ достаточно неоднородный. В нем присутствуют как многостенные нанотрубки, так и крупные нановолокна. Либо это может свидетельствовать о том, что УНМ воздействуют на ПА таким образом, что создавая дополнительные центры кристаллизации на своих стенках, они увеличивают свободный объем и, как результат, увеличивают молекулярную подвижность полимерных цепей при более низкой температуре [7].

В таблице 2 приведены температуры стеклования аморфной части ПА, плавления и максимальной скорости разложения исследуемых материалов.

Исследование теплофизических свойств образцов проводили в температурном диапазоне от комнатной до 195 °С. На рис. 3, 4 показаны экспериментальные зависимости теплофизических свойств исследуемых материалов. В экспериментах определяли коэффициент температуропроводности и удельную теплоемкость, а затем рассчитывали коэффициент теплопроводности. Расчет коэффициента теплопроводности проводили до 155 °С,

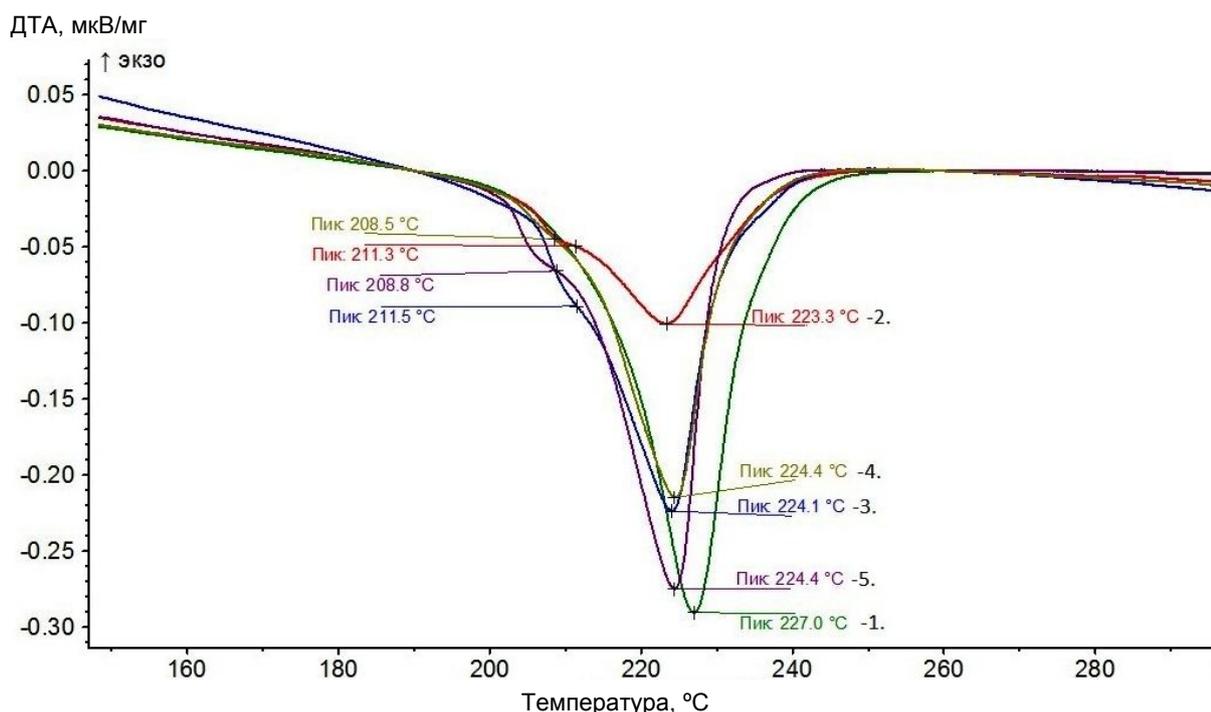


Рисунок 2 — Термограммы плавления исследуемых образцов: 1 – ПА; 2 – ПА+50%УНМ.; 3 – ПА+20%УНМ; 4 – ПА+20%УНМ+10%Al; 5 – ПА+1%УНМ+10%Al

Таблица 2 — Теплофизические свойства исследуемых материалов

Образец	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С		Температура макс. скорости разложения, °С	Температура начала разложения, °С
ПА	82,5	227,0		421,8	320
ПА+50%УНМ	67,8	223,3	211,3	407,9	281
ПА+20%УНМ	74,1	224,1	211,5	417,8	284
ПА+20%УНМ+10%Al	69,7	224,4	208,5	417,0	282
ПА+1%УНМ+10%Al	82,8	224,4	208,8	423,5	284

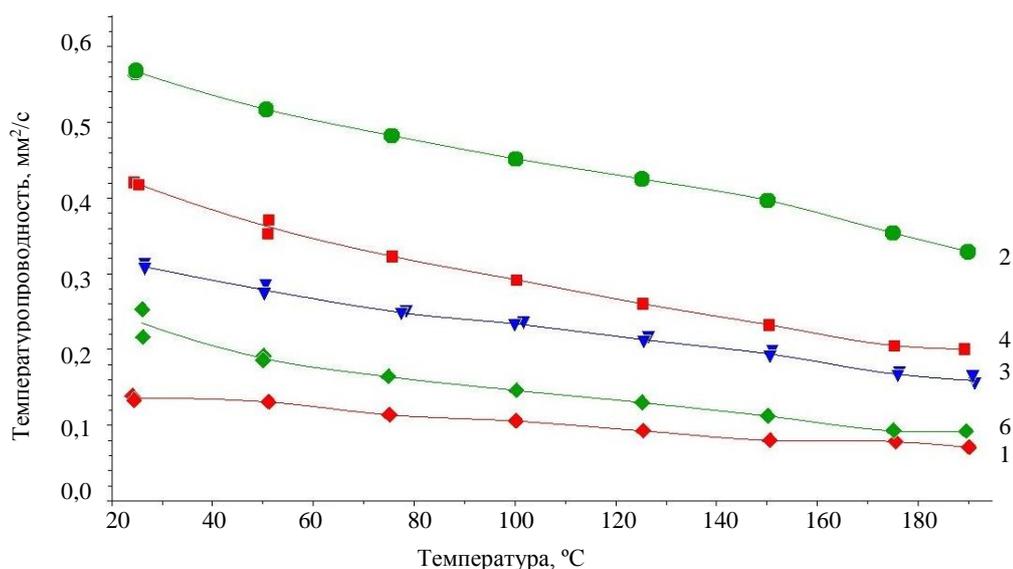


Рисунок 3 — Температурные зависимости коэффициента температуропроводности исследуемых образцов: 1 – ПА; 2 – ПА+50%УНМ; 3 – ПА+20%УНМ; 4 – ПА+20%УНМ+10%Al; 6 – ПА+10%Al

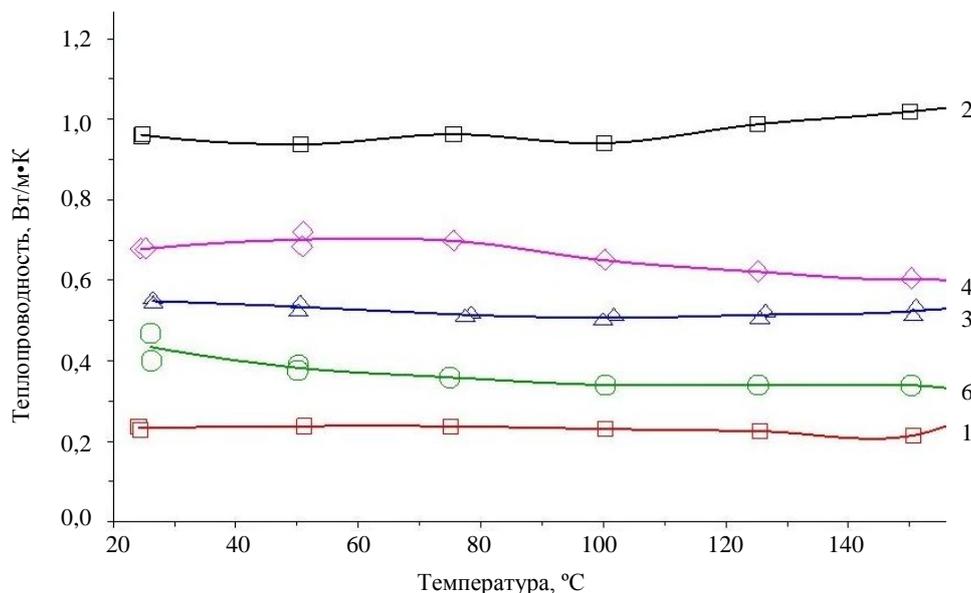


Рисунок 4 — Температурные зависимости коэффициента теплопроводности исследуемых образцов: 1 – ПА; 2 – ПА+50%УНМ; 3 – ПА+20%УНМ; 4 – ПА+20%УНМ+10%Al; 6 – ПА+10%Al

поскольку при дальнейшем повышении температуры начинается плавление полимера.

На рис. 5 приведен график зависимости коэффициента теплопроводности композита от концентрации нанонаполнителя, а на рис. 6 — диаграмма коэффициента теплопроводности для образцов с различными нанонаполнителями при комнатной температуре. Наблюдается четкая зависимость теплопроводности от концентрации матрицы: чем меньше полимера, тем выше тепло- и температуропроводность. Однако нет однозначного влияния типа наполнителя на теплопроводность композита. То есть наноалюминий оказывает практически такое же влияние на теплопроводность, как и УНМ. Такое поведение возможно в том случае, если теплопроводности обоих нанонапол-

нителей близки по величине. Но кроме собственной теплопроводности наполнителя на теплопроводность композита оказывает влияние размер частиц наполнителя, уровень межфазного взаимодействия полимерная матрица/наполнитель, форма частиц и др. Теплопроводность нанокомпозита с 50 мас.% УНМ увеличивается более, чем в четыре раза по сравнению с ненаполненным ПА.

На рис. 7 показана температурная зависимость удельной теплоемкости исследуемых нанокомпозитов от температуры. Наблюдается уменьшение удельной теплоемкости при большой концентрации нанонаполнителя, более существенное при введении УНМ, которые в силу своей пространственной структуры и ограничивают подвижность полимера в большей мере, нежели частицы наноалюминия.

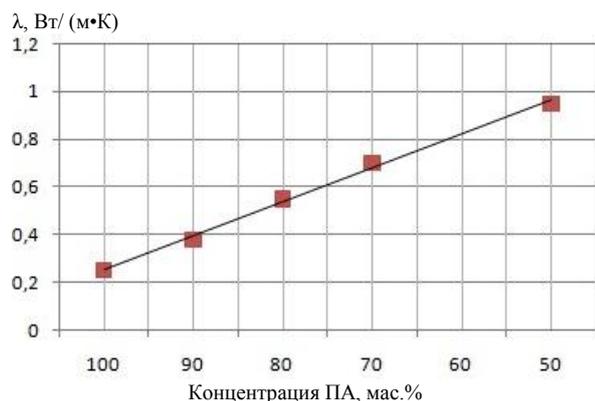


Рисунок 5 — Зависимость коэффициента теплопроводности композита от концентрации ПА при комнатной температуре

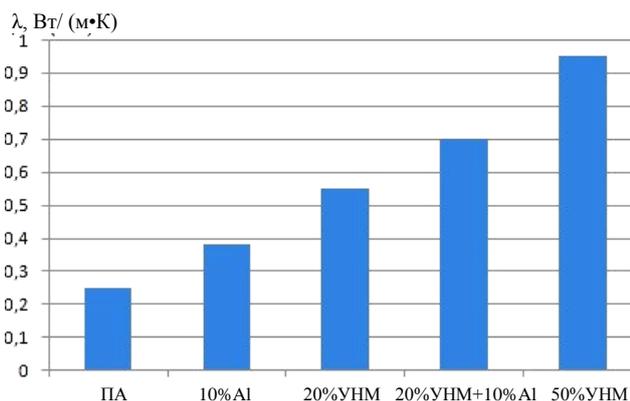


Рисунок 6 — Коэффициент теплопроводности исследуемых нанокompозитов при 25 °С

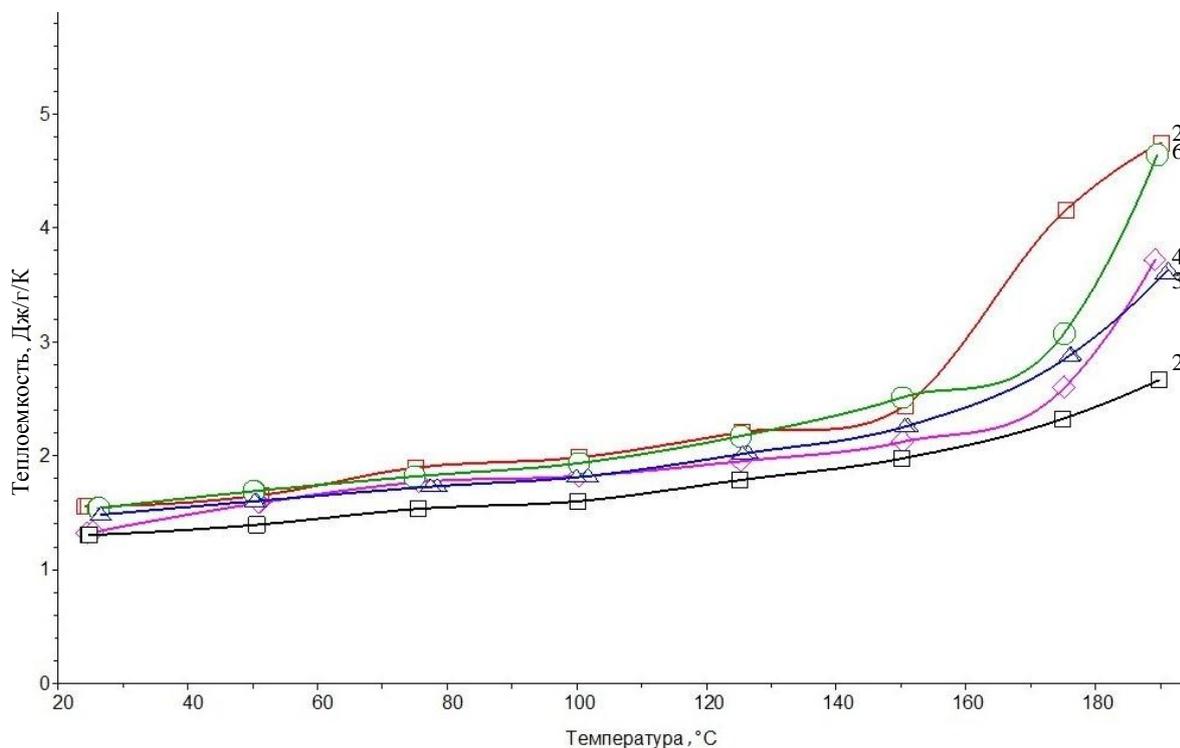


Рисунок 7 — Температурные зависимости удельной теплоемкости исследуемых образцов: 1 – ПА; 2 – ПА+50%УНМ; 3 – ПА+20%УНМ; 4 – ПА+20%УНМ+10%Al; 5 – ПА+10%Al; 6 – ПА+10%Al

Более заметно это проявляется в области температур, где начинается размягчение полимера (выше 150 °С) [8].

Выводы

Исследовано влияние гибридного наполнения ПА углеродными наноматериалами и наноалюминием. Полученные результаты показали, что с ростом концентрации наполнителя температуры стеклования, плавления и разложения композита понижаются. То есть данные нанонаполнители оказывают пластифицирующее воздействие на ПА. Введение нанонаполнителей способствует образованию дополнительных кристаллитов, которые плавятся при более низкой температуре, чем основной полимер.

Тепло- и температуропроводность нанокompозита с 50 мас.% УНМ увеличивается более чем в четыре раза по сравнению с ненаполненным ПА. В температурном диапазоне от комнатной до 155 °С теплопроводность практически постоянна. Наблюдается четкая зависимость теплопроводности от концентрации матрицы: чем меньше полимера, тем выше тепло- и температуропроводность. Однако нет однозначного влияния типа наполнителя на теплопроводность композита, то есть наноалюминий оказывает такое же влияние на теплопроводность, как и углеродные наноматериалы.

Удельная теплоемкость наполненных нанокompозитов уменьшается с ростом концентрации нанонаполнителя, что связано с ограничением подвижности макромолекул полимера частицами нанонаполнителя.

Обозначения

ДТА — дифференциальный термический анализ; ПА — полиамид, УНМ — углеродные наноматериалы, Al — наноалюминий; λ — коэффициент теплопроводности.

Литература

1. Песецкий С.С., Богданович С.П., Дубровский В.В., Содылева Т.М., Адерица В.Н., Усова В.Н. Морфология и свойства гибридных композитов ПА6 с короткими углеродными волокнами и органоглиной // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т.2. – № 3. – С. 47–57.
2. Содылева Т.М., Кузнецова Ю.С., Богданович С.П., Охлопкова А.А., Песецкий С.С. О влиянии избытка ПАВ в органоглине на структуру и свойства нанокompозитов на основе ПА6, полученных методом реакционной экструзии // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т.2. – № 1. – С. 36–47.
3. Свириденко А. И., Кравцевич А. В., Микулич С. И. Перспективные материалы и технологии / А.В. Алифанов [и др.]; под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2013. – Гл. 6 – С. 116–133.
4. Кравцевич А.В. Особенности влияния функционализации углеродного наноматериала на свойства полимерного нанокompозита // Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2012. – № 4 – С. 40–44.
5. Кочнев А.М. Термический анализ полимеров: учеб. пособие. – Казань, 2007. – 37 с.
6. Yang M., Gao Y., Li H., Adronov A. Carbon. –Vol. 45. – 2007. – PP. 2327–2333.
7. Logakis E., Pandis Ch., Peoglos V., Pissis P., Kanapitsas A., Pionteck J., Pötschke P33 Yang M., Gao Y., Li H., Adronov A. Carbon. – Vol. 45. – 2007. – pp. 2327–2333.
8. Evseeva L.E., Tanaeva S.A. Mechanics of Composite Materials. – 2008. –Т. 44. – № 1. – С. 87–92.

S.M. Danilova-Tretiak, L.E. Evseeva, S.A. Tanaeva, K.V. Nikalayeva
Thermal behavior of polymer composites based on polyamide

An experimental study of the effect of carbon-containing filler concentration on the thermophysical properties and thermal behavior of filled polymers based on polyamide-6 is carried out. It is shown that carbon nanomaterials increase the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymer composites. Modification of polymers by nanomaterials improves the stability of the composite structure at high temperature heating up to high temperature and its heat resistance. When the binder burns out, the carbon nanoparticles serve as the "bridges" connecting the filler fibers, thereby strengthening the material.

Keywords: composite materials, polyamide, carbon nanomaterials, thermal analysis, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat.

Поступила в редакцию 25.07.2017

© С.М. Данилова-Третьяк, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева, К.В. Николаева, 2017