

УДК 541.64:546.26

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2011 г. В. В. Зуев, Ю. Г. Иванова

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в печать 07.10. 2010 г.

Принята в печать 13.12. 2010 г.

Методом полимеризации *in situ* синтезированы полимерные наноккомпозиты на основе полиамида с фуллероидными модификаторами и исследованы их механические и электрические свойства. При введении 0.001–0.1 мас. % фуллероидных модификаторов модуль Юнга и прочность термопластичных композиций увеличивается на 15–20% практически независимо от количества наполнителя. Это обусловлено тем, что введение фуллероидных наполнителей вызывает селективную кристаллизацию полиамида 6 только в α -форме. Введение фуллероидных наполнителей значительно улучшает трибологические характеристики полимерных наноккомпозитов, приводя к снижению коэффициента трения в 2 раза. Исследованы также электрические свойства наноккомпозитов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывает создание полимерных наноккомпозитов. Внимание к этим материалам связано с тем, что теоретически предсказано значительное улучшение их механических свойств при очень малом содержании наполнителей [1]. Кроме того, полимерные наноккомпозиты могут производиться и перерабатываться на обычном оборудовании, что не требует крупных новых вложений в основные фонды.

По своим электрическим свойствам полимеры подразделяются на диэлектрики (удельная проводимость 10^{-12} – 10^{-16} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$), антистатические полимеры (удельная проводимость 10^{-6} – 10^{-11} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и электропроводящие полимеры, проводимость которых превышает указанный предел [2].

Важность создания антистатических полимеров связана с тем, что обычные полимерные материалы являются диэлектриками, следовательно, при трении накапливают заряды статического электричества, которые способствуют возникновению искр. Это в свою очередь при наличии паров горючих веществ, пыли и т.д. приводит к взрывам. Антистатические полимеры позволяют избежать перечисленные проблемы, поскольку заданный уровень электрической проводимости обеспечивает стекание электрического заряда с поверхности изделий, выполненных из полимерных материалов. Из сказанного ясно, что особую важность имеет придание антистатических

свойств конструкционным материалам, используемым для изготовления подшипников, роликов скольжения, роторов в моторах и т.д. Одним из полимеров с механическими характеристиками, позволяющими использовать его для изготовления многих изделий такого типа, является ПА-6, удельная проводимость которого составляет 10^{-14} – 10^{-16} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [3]. Необходимый уровень электрической проводимости можно обеспечить путем введения в полимер соответствующих добавок, например канальной сажи либо порошков металлов [2]. Однако необходимые для этого уровни наполнения (5–10 мас. %) приводят к резкому снижению механических характеристик композитного материала (модуль упругости падает при таком уровне наполнения в несколько раз). Следовательно, нужно искать новые наполнители, обеспечивающие придание антистатических свойств ПА-6 при сохранении (а, возможно, и улучшении) его механических характеристик.

Известно, что фуллерен C $_{60}$ представляет собой один из наиболее перспективных нанонаполнителей. К его достоинствам относятся набор исключительных физических и химических свойств [4] и доступность в силу налаженного в России производства в количестве, превышающем сотни килограммов в год [5]. Цель настоящей работы – изучение влияния фуллероидных наполнителей на механические, трибологические и электрические свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от типа наполнителя (фуллерен C $_{60}$, смесь фуллеренов C $_{60}$ –C $_{70}$ и фуллероидная сажа, образуемая в процессе дугового производства фуллеренов).

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные нанокомпозиты получали методом полимеризации *in situ*.

При этом использовали метод анионной полимеризации ϵ -капролактама с введением оптимизированного количества катализатора (натрия) и сокатализатора (2,4-толуиленидиизоцианат – ТДИ). Также был оптимизирован временно-температурный режим полимеризации (12 ч при 140–160°C). Модификатор вводили в мономер до полимеризации, так что он равномерно распределялся в массе, что исключало затруднения в равномерном распределении наполнителя, в высоко вязком расплаве или растворе полимера. В результате были получены образцы модифицированного ПА-6 при варьировании концентрации наполнителя в широких пределах.

Характеристическую вязкость синтезированных ПА-6 измеряли в растворе муравьиной кислоты в вискозиметре типа Уббелодде при 25°C. Значения $[\eta]$ составили 0.6–0.8 дл/г, т.е. были практически одинаковыми для всех полученных образцов ПА-6, следовательно, ММ термопластичных матриц для всех нанокомпозитов были близки.

В качестве наполнителей использовали фуллерены C_{60} (чистота 99.9%), смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} (68% фуллерена C_{60} , 30% фуллерена C_{70} по массе, сумма высших фуллеренов около 2%) и фуллероидную сажу (содержание фуллеренов 10.5%) производства Закрытого акционерного общества ИЛИП (Санкт-Петербург). Фуллероидная сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0.5–2.0 мкм. Фуллероидная сажа служит основным сырьем для получения фуллеренов. Смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} является полупродуктом перед выделением индивидуальных фуллеренов.

Модуль Юнга находили с помощью УЗ-установки УК-10ПМ, генерирующей колебания с частотой 200 кГц в образцах длиной 5 и диаметром 0.8 см. Модуль Юнга и предел прочности при разрушении $\sigma_{\text{п}}$ определяли на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии. Использовали образцы в виде полуцилиндра диаметром 8–9 и высотой 9–12 мм. Интервал нагрузок 0.001 Н–10 кН; диапазон скоростей при деформировании образцов от 1 мкм/мин до 1 м/мин.

Все измерения проводили для серий по пять образцов и более, полученных при разных синтезах нанокомпозитов.

Морфологию нанокомпозитов изучали для сколов блочных образцов методом сканирующей электронной микроскопии на приборе

“Zeiss ULTRApplus FEG-SEM” с увеличением 20–40000.

ДСК определяли на приборе “Netzsch DSC 204F1” со скоростью нагревания 10 град/мин.

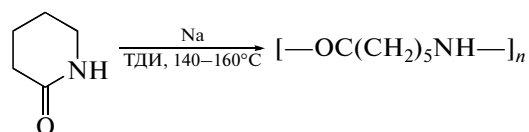
Испытание на машине трения ИИ 5018 выполняли по схеме ролик–ролик. Ролики диаметром $D = 50$ мм изготавливали из стали марки Ст 3 и ПА-6. Нижний ролик (стальной) вращался с переменной частотой, что соответствовало линейной скорости скольжения 0.1–0.5 м/с. Верхний ролик при трении был неподвижным и прижимался к нижнему с усилием 1.42 МПа. На машине ИИ 5018 испытание каждой композиции проводили дважды, а за окончательный результат брали среднее арифметическое результатов двух опытов. Продолжительность каждого опыта составляла 60 мин, при этом регистрировали изменение коэффициента трения $f(t)$ в течение испытаний и определяли его среднее значение.

Вольт-амперные характеристики образцов снимали при различном диапазоне напряжений ($\pm 100, \pm 200, \pm 300$ В) с помощью автоматизированной установки на основе пикоамперметра “Keithley 6487” либо тераомметра ЕА-13 Б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения наполнителей в полимерную композицию использовали следующие методы: введение наполнителей в процессе синтеза (полимеризация *in situ*); введение наполнителей в расплав полимера; введение наполнителей в раствор с последующим высушиванием.

К недостаткам двух последних методов относится сложность достижения равномерного распределения наполнителя в полимерном материале, что отрицательно сказывается на конечных свойствах полимерного нанокомпозита. Поэтому в качестве метода синтеза модифицированного фуллереном либо фуллероидными материалами ПА-6 был выбран метод полимеризация *in situ*.



Визуальный анализ показывает, что существует разный характер включения наполнителя в полимерную матрицу. Так, если исходный ПА-6 был белого цвета, то цвет композита, модифицированного фуллереном C_{60} , – салатный, цвет композита, наполненного смесью фуллеренов, – зеленовато-коричневатый, а нанокомпозит с фуллереновой сажой черный. Это свидетельствует о том, что фуллерен C_{60} либо растворим, либо хорошо диспергирован в полимерной матрице. Такие наблюдения подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований, проведенные для шлифов образцов ПА-6, модифициро-

Механические свойства нанокompозитов на основе ПА-6, модифицированного фуллеренами C_{60} и смесью фуллеренов C_{60} – C_{70}

Содержание модификатора, мас. %	E , ГПа		σ_p , МПа	ϵ_p , %
	по методу сжатия	УЗ-методом		
–	2.15 ± 0.07	7.51 ± 0.1	93 ± 5	53 ± 5
		Фуллерен C_{60}		
0.001	2.49 ± 0.15	8.4 ± 0.1	108 ± 5	58.0 ± 0.5
0.002	2.37 ± 0.13	8.4 ± 0.1	104 ± 4	58.5 ± 0.5
0.005	2.48 ± 0.10	8.35 ± 0.1	108 ± 5	57.0 ± 0.5
0.010	2.39 ± 0.12	8.40 ± 0.1	105 ± 5	58.0 ± 0.5
0.015	2.36 ± 0.04	8.35 ± 0.1	107 ± 4	59.0 ± 0.5
0.02	2.37 ± 0.13	8.35 ± 0.1	106 ± 3	57.0 ± 0.5
0.04	2.34 ± 0.11	8.30 ± 0.1	105 ± 3	59 ± 0.6
0.06	2.32 ± 0.15	8.30 ± 0.1	100 ± 4	59 ± 0.9
0.08	2.29 ± 0.17	8.25 ± 0.14	100 ± 3	58 ± 0.8
		Смесь C_{60} – C_{70}		
0.001	2.41 ± 0.02	8.4 ± 0.1	102 ± 2	56.0 ± 0.5
0.002	2.40 ± 0.11	8.35 ± 0.1	103 ± 2	58.0 ± 0.5
0.01	2.33 ± 0.09	8.2 ± 0.1	112 ± 4	58.0 ± 0.5
0.02	2.28 ± 0.12	8.3 ± 0.1	107 ± 5	58.0 ± 0.5
0.04	2.31 ± 0.13	8.25 ± 0.1	103 ± 3	57 ± 0.4
0.06	2.28 ± 0.12	8.15 ± 0.1	102 ± 3	59 ± 0.6
0.08	2.26 ± 0.14	8.1 ± 0.1	102 ± 4	58 ± 0.7
		Фуллереновая сажа		
0.05	2.29 ± 0.14	8.35 ± 0.1	103 ± 4	57 ± 0.8
0.10	2.31 ± 0.11	8.3 ± 0.1	102 ± 5	57 ± 0.7
0.20	2.25 ± 0.14	8.3 ± 0.1	100 ± 5	58 ± 0.8
0.50	2.17 ± 0.18	8.25 ± 0.1	101 ± 4	59 ± 0.9

ванного фуллереном C_{60} , с увеличением 40000, которые показывают отсутствие каких-либо агломератов фуллеренов C_{60} . Известно, что фуллерены C_{60} легко реагируют с аминами (без нагревания и катализатора), присоединяя до 48 аминогрупп [6]. Поэтому при полимеризации, когда возникают концевые аминогруппы, фуллерены C_{60} взаимодействуют с ними, растворяясь в полимерной матрице и химически встраиваясь в ее структуру.

В таблице и на рис. 1 и 2 представлены результаты измерений механических свойств синтезированных нанокompозитов. Обращает на себя внимание разница (в 3 раза) значений модуля Юнга, полученных при испытаниях нанокompозитов на разрывной машине и УЗ-установке. Эти различия связаны с кинетикой релаксации модуля Юнга при УЗ-возбуждении колебательных мод. Как показано в работе [7], значения в области УЗ-частот и при температурах от 100 К до области плавления полимера действительно

должны различаться в ~ 3 раза. Таким образом, УЗ-определение модуля Юнга коррелирует с результатами испытаний образцов на сжатие и позволяет осуществлять корректное сравнение для образцов разной формы.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что модуль Юнга при введении фуллерена C_{60} в количестве 0.001–0.1 мас. % возрастает на $\sim 15\%$ по сравнению с исходным ПА-6. Аналогичные результаты получаются при измерении предела прочности (рост на 15%). Интересно, что сравнение образцов фуллеренов с наполненными углеродными многостенными нанотрубками дает точно такой же результат – усиление на 20%, хотя степень наполнения в том случае достигала 0.5 мас. % [8].

Как видно из термограммы (рис. 3), при первичном нагревании наблюдается только один пик плавления с максимумом при 225°C . Известны две кристаллические модификации ПА-6: α - и γ -формы. Температура плавления для α -формы

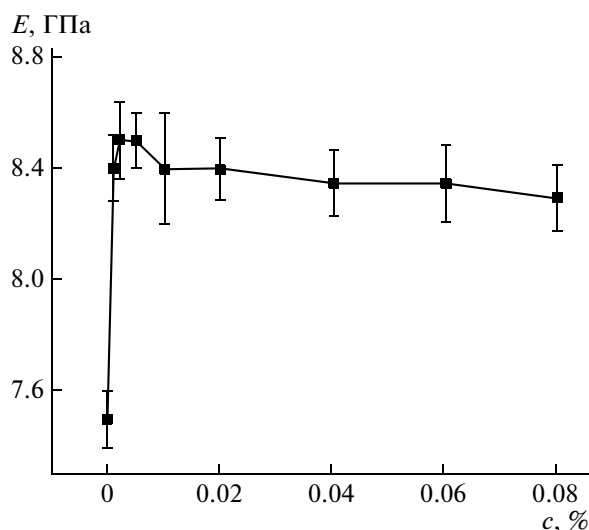


Рис. 1. Зависимость величины модуля Юнга, определенного УЗ-методом, от количества введенного в ПА-6 фуллерена C_{60} .

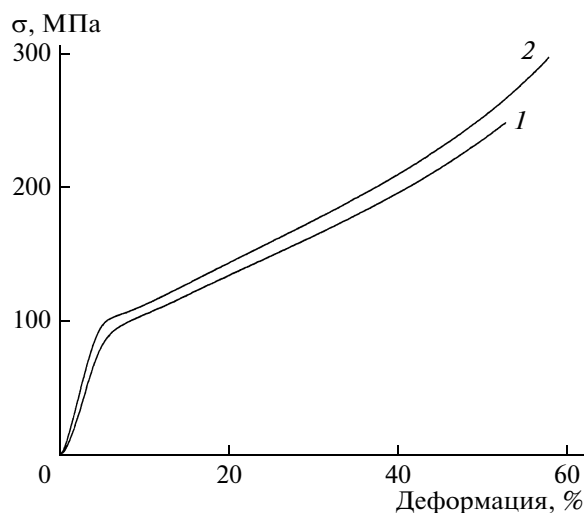


Рис. 2. Диаграммы сжатия немодифицированного (1) и наполненного (содержание фуллерена C_{60} 0.002 мас. %) (2) образцов ПА-6.

равна 225°C , а для γ -формы 214°C . Как правило, немодифицированный ПА-6 существует в виде смеси этих двух форм. В то же время применение фуллерена C_{60} приводит к кристаллизации только в α -форме. Точно такой же эффект вызывает введение углеродных нанотрубок [8]. Кристаллиты α -формы характеризуются большим модулем, чем кристаллиты γ -формы [9]. Таким образом, то, что фуллерен C_{60} приводит к кристаллизации модифицированного ПА-6 только в α -форме, обеспечивает эффект усиления. В результате плавления нанокompозита и последующей кристаллизации α -форма полностью исчезает (хотя она наиболее термодинамически стабильна), и модифицированный ПА-6 кристаллизуется только как γ -форма (при этом степень кристалличности па-

дает более чем в 2 раза). Такой же эффект наблюдается при введении смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} и фуллереновой сажи. Однако механические свойства нанокompозитов, наполненных фуллереновой сажой, несколько ниже, чем при наполнении фуллеренами (таблица). Меньший эффект фуллереновой сажи может быть связан с тем, что частицы собственно сажи не растворяются в полимерной матрице. Это видно на электронных фотографиях композитов с последовательным увеличением (рис. 4). При увеличении 2000 присутствуют частицы сажи, не растворенные в полимерной матрице. Частицы не образуют агломератов, они равномерно распределены в полимерной матрице и их размер (менее 2 мкм) соответствует размеру частиц в исходной фулле-

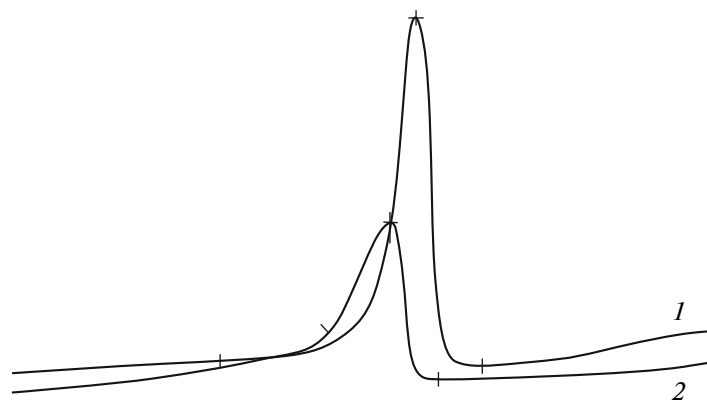


Рис. 3. ДСК-термограммы модифицированного ПА-6 (содержание фуллерена C_{60} 0.002 мас. %): 1 – первое нагревание, $T_{\text{max}} = 223^{\circ}\text{C}$, тепловой эффект плавления 74.3 Дж/г, степень кристалличности 39%; 2 – повторное нагревание, $T_{\text{max}} = 217^{\circ}\text{C}$, тепловой эффект плавления 49.9 Дж/г, степень кристалличности 26.3%.

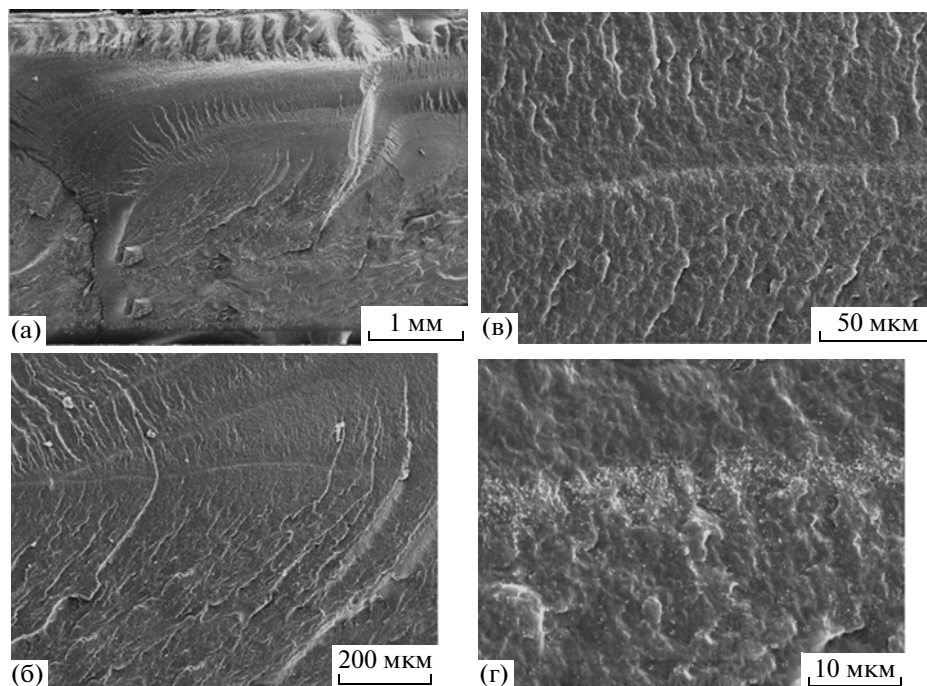


Рис. 4. Сканирующие электронные фотографии сколов ПА-6, модифицированного 0.1 мас. % фуллереновой сажи. Увеличение 20 (а), 100 (б), 500 (в) и 2000 (г).

реновой саже, что еще раз подтверждает преимущество синтеза нанокompозитов методом полимеризации *in situ*.

Также были исследованы трибологические характеристики модифицированных ПА-6. Хорошо известно, что применение фуллеренов значительно улучшает трибологические характеристики масел, смазок и т.д. [10]. Это стимулировало изучение трибологических характеристик ПА-6, модифицированных фуллеренами и фуллереновой сажей. Определяли коэффициент трения в паре со сталью марки Ст 3 при сухом скольжении и прижимающей нагрузке в 1.52 МПа (рис. 5). Как видно, добавка фуллереновых модификаторов практически в 2 раза снижает коэффициент трения исходного ПА-6. Модифицированный ПА-6 становится близким по своим трибологическим характеристикам к фторопластам. Коэффициент трения фторопласта 4Д составляет 0.22. Таким образом, введение фуллереновых модификаторов позволяет значительно улучшить механические и трибологические характеристики ПА-6.

Перейдем к обсуждению электрических свойств синтезированных нанокompозитов. Проводимость полимеров в общем случае может осуществляться по двум механизмам — электронно-дырочному и ионному [2].

Проводимость синтезированных нанокompозитов измеряли при комнатной температуре и в интервале температур $-77...+423$ К, что позволило определить температурную зависимость про-

водимости и тем самым энергию активации этого процесса в разных температурных диапазонах [11]. Полученные результаты позволяют сделать косвенные выводы о механизме проводимости. Энергия активации E_a процессов проводимости для ПА-6, модифицированных фуллеренами, составляет $\sim 0.7-0.8$ эВ (в интервале $T \sim 383-423$ К) и $\sim 1.1-1.4$ эВ ($T \sim 300-336$ К). Таким образом,

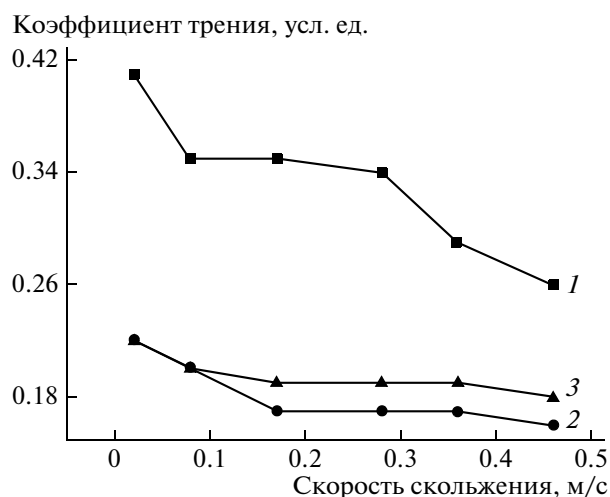


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения скольжения по стали марки Ст 3 при удельной нагрузке в 1.52 МПа для немодифицированного ПА-6 (1) и полимера с добавкой 0.02 мас. % фуллерена C_{60} (2) и 0.1 мас. % фуллереновой сажи (3).

размораживание сегментальной подвижности уменьшает энергию активации процесса в 1.5 раза.

Анализ вольт-амперных характеристик показывает, что при всех температурах измерения они линейны [11]. Суммируя приведенные данные, можно утверждать, что проводимость в модифицированных фуллеренами ПА-6 осуществляется по ионному механизму. В то же время уровень проводимости, обусловленный введением фуллеренов, оказывается недостаточным для практического использования. Удельная объемная проводимость нанокompозитов составляет $\sim(1-3) \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и сравнительно мало зависит от массовой доли модификатора. Это заставляет искать иные модификаторы, в частности фуллереновую сажу, введение которой обеспечивает достижение высоких механических характеристик, однако, как у всякой сажи, можно ожидать появления электронной проводимости. Вольт-амперные характеристики нанокompозитов с концентрацией фуллереновой сажи более 0.05 мас. % имеют сигмоидный вид, характерный для полупроводников [11]. Энергия активации процессов проводимости составляет 0.7–0.8 эВ. Значения примерно одинаковы во всей области измерений (300–423 К) и существенно не изменяются в области температуры стеклования. Можно предположить, что механизм проводимости меняется с ионного на электронный по типу модели Мотта [12] – перескока электрона между точечными дефектами, в качестве которых можно рассматривать частицы сажи. При этом удельная объемная проводимость нанокompозитов с концентрацией фуллереновой сажи 0.05–0.50 мас. % равна 10^{-9} – $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, т.е. повышается на два-три порядка по сравнению с фуллеренсодержащими нанокompозитами. Примерно такой же уровень проводимости обеспечивается в нанокompозитах на основе полиимидов, содержащих 0.05 мас. % уг-

леродных нанотрубок и 0.01–0.02 мас. % солей меди, т.е. в системе с комбинацией ионный–электронный наполнитель [13].

Таким образом, введение фуллероидных модификаторов позволяет приблизиться к созданию антистатических полимерных нанокompозитов с высокими механическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. // Nature (London). 1996. V. 381. P. 678.
2. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984.
3. Антропова Н.И., Власова К.Н., Самохвалова А.В., Павлова Г.И. Капралон, его получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1966.
4. Prato M. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 4. P. 1097.
5. Чарыков Н.А., Зуев В.В., Кузнецова Е.А. // Петербургский журн. электроники. 2007. Т. 53. № 4. С. 16.
6. Hirsch A. // The Chemistry of Fullerenes. New York: Thieme, 1994.
7. Бронников С.В., Веттегрень В.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1715.
8. Liu T., Pang I.Y., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 7214.
9. Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.-G., Hsiao B.S. // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1621.
10. Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef, Capp C., Coe J.V. // Tribology Transactions. 1993. V. 36. № 4. P. 573.
11. Alekseev N.I., Aleshin A.N., Aleshin P.A., Charykov N.A., Namasbaev V.I., Potalyzin M.G., Zuev V.V. // Abstrs 9 Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2009. P. 202.
12. Mott N.F., Davis E.A. // Electronic Processes on Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1971.
13. Smith Jr.J.G., Delozier D.M., Conell J.M., Watson K.A. // Polymer. 2004. V. 45. № 21. P. 6133.