

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

На правах рукописи

Лебедев Олег Владимирович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВАРИАНТАМИ
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕГРЕГАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Лаборатории структуры полимерных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова.

Научный руководитель	Озерин Александр Никифорович Доктор химических наук, чл.-корр. РАН
Официальные оппоненты:	Юдин Владимир Евгеньевич доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, главный научный сотрудник
	Максимкин Алексей Валентинович кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», научный сотрудник
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Защита диссертации состоится «__» _____ 2020 года в __: __ на заседании
диссертационного совета Д 002.012.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу:
119991 Москва, ул. Ленинский проспект, д. 38, корпус 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук (ФИЦ ХФ РАН) и на сайте <http://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.012.01,
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время большой интерес, как для научных исследований, так и для разнообразных практических применений, представляют электропроводящие полимерные композиты, содержащие наноразмерные углеродные наполнители различных типов (одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ и МСУНТ соответственно), графен, углеродные волокна, нанопластины графита (НПГ), технический углерод (ТУ) и т.д.).

С целью получения высокоэффективного полимерного электропроводящего композитного материала при минимальных затратах функционального наполнителя, возможно создание в композите так называемой сегрегированной, или обособленной, структуры из наполнителя. Эта структура характерна тем, что наполнитель распределяется не равномерно по объему, а в каких-то, определяемых методом получения композита, областях с повышенной в них концентрацией частиц наполнителя. Композитные материалы с сегрегированной структурой обладают функциональными характеристиками, во многом превосходящими характеристики композитов, в которых объемное распределение наполнителя близко к равномерному, что представляет несомненный практический интерес.

Среди большого числа разнообразных полимеров, применяемых в качестве матрицы для создания наполненных электропроводящих полимерных композитов, отдельное место занимает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладающий комплексом ценных эксплуатационных характеристик. Для композитов, полученных на основе твердофазно перерабатываемого СВМПЭ возможно получение экстремально высокой степени сегрегации наполнителя.

Градиентные композиты, представляющие собой один из типов композитов с сегрегированной структурой, характеризуются наличием в их объеме некоторого направления, вдоль которого наблюдается изменение их свойств. Подобные композитные материалы могут быть использованы для нескольких различных применений одновременно, например как проводник и изолятор.

Систематическое исследование возможности и технологичности оптимизации функциональных характеристик композитов в широких пределах за

счет контроля типа и степени сегрегации наполнителя путем изменения параметров переработки композитного материала является актуальной межотраслевой научной проблемой. Актуальной научной и технической задачей является также исследование устойчивости или лабильности сформированной тем или иным способом сегрегированной структуры при различных видах внешнего воздействия на нее, например - различного вида деформации или изменения температуры системы. Для решения этих проблем необходимо выполнить исследование того, как частицы наполнителя взаимодействуют с полимерной матрицей в ходе переработки или под внешним воздействием на композитный материал. Результаты такого исследования позволят прогнозировать свойства композитов в зависимости от условий формования или дополнительной обработки и расширить область практического применения функциональных композитных материалов в целом.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка научных основ управления пространственной структурой и функциональными свойствами гибридных полимер-нанокуглеродных композитов на стадии их формования и последующей механической и/или теплофизической обработки.

Цель диссертационной работы достигается решением следующих *задач*:

1. Исследование электрофизических и механических свойств нанокомпозитов на основе СВМПЭ, полученных твердофазным смешением с последующей одноосной деформацией в условиях однородного сдвига (ОС).

2. Исследование структуры и свойств градиентных нанокомпозитов, полученные методом смешения полимера и наноразмерного наполнителя в расплаве с последующим разделением компонентов в ходе выдержки смеси при повышенной температуре в состоянии расплава.

3. Изучение трибологических и перколяционных свойств композитных материалов с градиентной структурой и определение связи между их поверхностными и объемными свойствами в зависимости от содержания наполнителя.

Научная новизна

1. Впервые исследована структура и свойства компактированных и ориентированных в условиях ОС композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей в зависимости от большого числа параметров, таких как тип и содержание наполнителя, степень деформации в условиях ОС, температура и т.п.

2. Впервые исследовано влияние малых одноосных деформаций на электропроводность ориентированных в условиях ОС композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей.

3. Получены и проанализированы нелинейные температурные зависимости электропроводности композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, компактированных и ориентированных в условиях ОС образцов.

4. Впервые установлено влияние геометрии частиц наполнителя, их содержания в объеме композита, типа матричного полимера и температуры расплава композита на кинетику миграции наночастиц к поверхности расплава композитов на основе различных типов матричных полимеров (ПП, ПЭ, ПС) и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей (ОСУНТ, МСУНТ, ТУ, НППГ).

5. Показано, что изменение суммарной электропроводности расплавов композитов на основе различных типов матричных полимеров и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей определяется двумя компонентами: объемной и поверхностной.

6. Впервые проведено численное моделирование процесса сегрегации наполнителя в расплаве композитного материала в зависимости от широкого набора параметров, таких как содержание наполнителя, энергия взаимодействия частица/частица и частица/стенка, температура и т.п., с целью получения дополнительной информации о процессах, происходящих на микроуровне.

7. Показано, что эффект вытеснения наполнителей на поверхность расплава композита является достаточно универсальным явлением и наблюдается для всех исследованных в работе типов частиц наполнителя, матричных полимеров и

различных материалов (тефлон, алюминий, медь, стеклотекстолит, полиимид) контактных электродных компонентов пресс-формы, в которой проводили термообработку расплава композитов и измерение его электропроводности.

8. В ходе трибологических испытаний было установлено, что, за счет пребывания на стадии формования образца композита ПП/наноалмазная шихта (НАШ) в состоянии расплава, на его поверхности формируется насыщенный наночастицами НАШ слой, который имеет толщину порядка нескольких микрон и характеризуется высокой износостойкостью даже при относительно небольшом содержании наполнителя в объеме (начиная с 2 масс.% НАШ, и выше).

9. Исследованы перколяционные свойства полученных композитных материалов с градиентной структурой, получены концентрационные зависимости их объемных характеристик и установлена связь характеристик объема композита с его трибологическими характеристиками, таким как коэффициент трения и температура в зоне контакта контртело/композит.

Теоретическая и практическая значимость работы

Научная значимость данной работы обусловлена тем, что полученные результаты исследования влияния пространственной структуры композита, степени его наполнения, а также взаимодействия наполнителя и матричного полимера на свойства и характеристики гибридных полимер-наноуглеродных композитов с сегрегированной структурой наполнителя, позволяют предложить несколько перспективных подходов к формированию комплекса физико-механических и электропроводящих свойств наполненных полимерных композитов на стадии их формования и последующей механической и/или теплофизической обработки. В частности, показана эффективность использования ориентации в условиях ОС для упрочнения композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, а также возможность использования ориентированных образцов композитов на основе СВМПЭ в качестве эффективных пьезодатчиков. Также показано, что контролируемое использование эффекта миграции наполнителя на поверхность расплава композита является эффективным способом получения материала, характеризующегося высокой электропроводностью и износостойкостью приповерхностного слоя.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных результатов при исследовании большого количества опытных образцов, а также согласованностью экспериментальных данных с результатами, полученными аналитическими и численными методами, и базируется на использовании современных приборов и методов численного анализа.

Личный вклад

Автором лично проводились: получение образцов нанокомпозитов, механическая и теплофизическая обработка образцов композитов, исследование электропроводности композитных материалов и порошков наноразмерных наполнителей, рентгеноструктурный анализ композитов и порошков наноразмерных наполнителей, механические испытания композитных материалов, дилатометрия и измерение теплофизических характеристик композитов, термографические исследования, профилометрия поверхности образцов композитов, трибологические испытания, разработка численной модели и моделирование, обработка и анализ полученных различными методами данных, а также сопоставление экспериментальных данных с аналитическими и численными результатами. Автор также принимал непосредственное участие при проведении энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оптической и электронной микроскопии поверхности и срезов образцов композитов, а также атомно-силовой микроскопии.

Измерения коэффициентов отражения и пропускания электромагнитных волн проводились при содействии руководителя Лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН д.х.н. Шевченко В. Г.

Модификация НПП путем проведения цикла окисления-восстановления, а также измерение удельной поверхности полученного материала методом БЭТ выполнялись сотрудниками ИХФ РАН к.х.н. Мельниковым В.П. и Гудковым М. В.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались следующих международных и всероссийских научных конференциях: 8-ой международный симпозиум Molecular Order and Mobility in Polymer Systems (Санкт-Петербург, Россия, 2014); 56-ой (2013), 57-ой (2014), 58-ой (2015) и 59-ой (2016) научных конференциях МФТИ

(Москва, Россия); VI-ой Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, Россия, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016); 8-ой международной конференции Times of Polymers and Composites (Иския, Италия, 2016); 14-ой международной конференции Advanced Carbon NanoStructures (Санкт-Петербург, Россия, 2019); Materials Research Society Fall Meeting (Бостон, США, 2019); XXXII-ой симпозиум Современная химическая физика (Туапсе, Россия, 2020).

Публикации

По материалам исследования опубликовано 18 научных трудов, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, пять глав, основные выводы, список опубликованных работ и библиографический список использованной литературы, состоящий из 217 наименований.

Работа изложена на 231 страницах, содержит 12 таблиц и 80 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено краткое описание проблемы, решаемой в работе, обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обосновывается важное научно-практическое значение экспериментальных и теоретических исследований, позволяющих создавать полимерные композиционные материалы (ПКМ) с различными вариантами пространственной сегрегации наноразмерных наполнителей.

Выполнен анализ научной литературы в области исследований и разработок новых типов ПКМ на основе полимерных матриц и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, способов управления их структурой и свойствами. Сделан вывод о том, что представляющие несомненный научный и практический интерес возможности управления структурой и свойствами таких

материалов, как на стадии их первоначального формирования, так и с помощью последующего теплофизического и/или механического воздействия, изучены недостаточно полно.

На основании проведенного обзора научной литературы были сформулированы основные задачи исследования, отвечающие цели диссертационной работы.

Во второй главе дается описание объектов и методов исследования, использованных в данной работе.

Выбор объектов исследования был обусловлен необходимостью получения широкого набора ПКМ с различными вариантами пространственной сегрегации наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, что обеспечивалось использованием различных способов формирования.

В качестве полимерных матриц для приготовления ПКМ использовали: сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) со специальной морфологией реакторного порошка, синтезированный в С.-Петербургском филиале ИК СО РАН, полипропилен (ПП) марки H030 GP/3, полиэтилен (ПЭ) низкой плотности 15303-003, полистирол (ПС) марки РСМ-115.

В качестве наноразмерных углеродных наполнителей использовали: технический углерод (ТУ) марки П267-Э, нанопластины графита (НПГ) коммерческой марки АО-3 (Graphene Laboratories, США), многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) марки NC7000 (Nanocyl, Бельгия), одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) марки Tuball (OCSiAl, Новосибирск, Россия). Используемый в работе оксид графена был синтезирован в ИХФ РАН к.х.н. Мельниковым В.П. из порошка НПГ АО-3 по методу Хаммерса.

ПКМ на основе СВМПЭ получали твердофазным смешением компонентов и последующим твердофазным формированием. ПКМ на основе других типов полимерных матриц получали смешением (диспергированием) компонентов в расплаве и последующим формированием из расплава под давлением.

Для экспериментального исследования свойств и определения характеристик исследуемых объектов использовали следующее оборудование: термический механический анализатор Netzsch TMA 402 F3, синхронный ТГА–ДСК

термический анализатор Netzsch STA 449 F3, динамический механический анализатор TA Q800, анализатора теплопроводности TA DTC-300, ультразвуковой диспергатор CUD-500, микротом PFM Slide 4005, мультиметр Agilent 34401A, пикоамперметры Keithley 6485/E и A2-4, источник питания АКИП 1147/1, тепловизор NEC TH5104.

Механические испытания композитов проводили с использованием универсальных испытательных машин Tinius Olsen H1KS и Shimadzu AGS-10.

Для проведения анализа структуры исследуемых объектов использовали установку Bruker NANOSTARc двухмерным координатным детектором на CuK α -излучении, дифрактометр Bruker D8 с фокусирующим германиевым кристаллом-монокроматором на первичном пучке, сканирующие микроскопы JSM-35, JSM-5300LV с приставкой для рентгеновского микроанализа LINK ISIS 300, JSM 6460 LV, LEO Gemini 1530 с SDD детектором, Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy + Oxford, Hitachi Regulus SU8000, атомно-силовые микроскопы Bruker Multimode 8 и HT-МДТ Solver Next, поляризационно-оптический микроскоп Axioscop 40APol.

Трибологические испытания образцов композитов выполняли в режиме сухого трения (без смазки) согласно процедуре, описанной в стандарте ASTM G99–05, при помощи триботестера T-01M.

Численное моделирование для композитов проводили методами молекулярной динамики. Использовали универсальный программный пакет с открытым кодом LAMMPS (Sandia National Laboratories, США).

Третья глава посвящена исследованию композитов на основе СВМПЭ, полученных твердофазным смешением компонентов и последующим твердофазным формованием.

Подробно исследованы и проанализированы с теоретической точки зрения экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности композитных материалов на основе реакторных порошков СВМПЭ со специальной морфологией для различных типов наполнителей (ТУ, НПП, МУНТ, ОУНТ). Установлено, что образование проводящей структуры с сегрегированной схемой пространственного расположения наноразмерных электропроводящих углеродных

наполнителей обусловлено двумя факторами: (а) образованием электропроводной структуры на уровне элементарных "макроячеек", включающих в себя полимерное "ядро", полностью или частично покрытое проводящим наполнителем, и (б) - перколяционного кластера из контактирующих между собой проводящих поверхностей "макроячеек".

Изучено влияние используемого в ПКМ на основе реакторных порошков СВМПЭ типа наноразмерного углеродного наполнителя на электропроводность и механические свойства упрочненных электропроводящих композитов, полученных в условиях ОС. Показано, что одноосная деформация исследуемых ПКМ в условиях ОС, которая позволяет реализовать ориентацию наполненной полимерной матрицы без образования дополнительных дефектов структуры, повышает эффективные значения деформационно-прочностных характеристик гетерогенных электропроводящих композиционных материалов на основе реакторного порошка СВМПЭ и наноразмерных углеродных наполнителей. Измеренные при испытании на разрыв значения предела прочности σ_p ориентированных ПКМ могли более, чем на десятичный порядок, в зависимости от величины их относительной одноосной деформации ε_d в условиях ОС, превышать разрывную прочность неориентированным электропроводящим композитов того же состава (рисунок 1а). Значения предела прочности σ_p ориентированных в условиях ОС ПКМ демонстрировали, при сопоставимых значениях величины их относительной одноосной деформации ε_d , незначительное падение разрывной прочности композита σ_p по мере увеличения содержания проводящего наполнителя в системе (рисунок 1б), что позволяет увеличить его содержание в композите до некоторого оптимального уровня, обеспечивающего высокую проводимость композита, без заметного ухудшения прочностных характеристик электропроводящего композита.

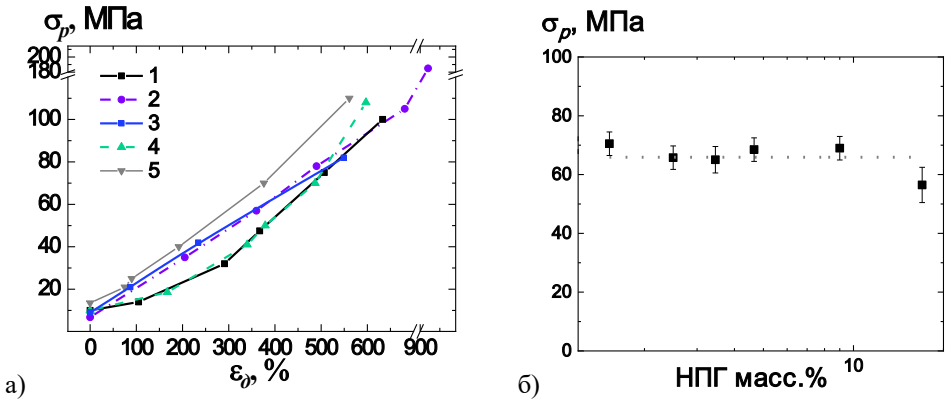


Рисунок 1 – (а) Зависимости разрывной прочности σ_p композитов СВМПЭ + 20 масс.% ТУ (1), СВМПЭ + 3 масс.% МСУНТ (2), СВМПЭ + 1 масс.% ОСУНТ (3), СВМПЭ + 10 масс.% НПГ (4) и чистого СВМПЭ (5) от величины относительной одноосной деформации ε_δ в условиях ОС; (б) зависимость разрывной прочности σ_p композита СВМПЭ/НПГ от массового содержания НПГ (логарифмическая шкала концентраций) для образцов с фиксированной величиной относительной одноосной деформации $\varepsilon_\delta = 350\%$. к

Используя предложенный в диссертационной работе подход к получению ПКМ на основе СВМПЭ, и комбинируя такие параметры, как тип наполнителя, его содержание в исходном неориентированном композите, величина относительной одноосной деформации в условиях ОС, можно получать ориентированные электропроводящие композиты с оптимизированным, для конкретного применения, комплексом электропроводящих и деформационно-прочностных свойств.

Для исследованных ПКМ на основе СВМПЭ, одноосно ориентированных в условиях ОС, обнаружено и описано явление обратимого значительного увеличения электросопротивления композитов при упругом нагружении образцов в направлении оси ориентации композиционного материала, и его последующее восстановление при снятии приложенной нагрузки (рисунок 2). Предложена и обоснована схема изменения взаимного пространственного расположения электропроводящих областей полимерных композитов на основе СВМПЭ для наполнителей различного типа, позволяющая объяснить наблюдаемые при упругом

нагружении ориентированных композитов эффекты изменения их электросопротивления.

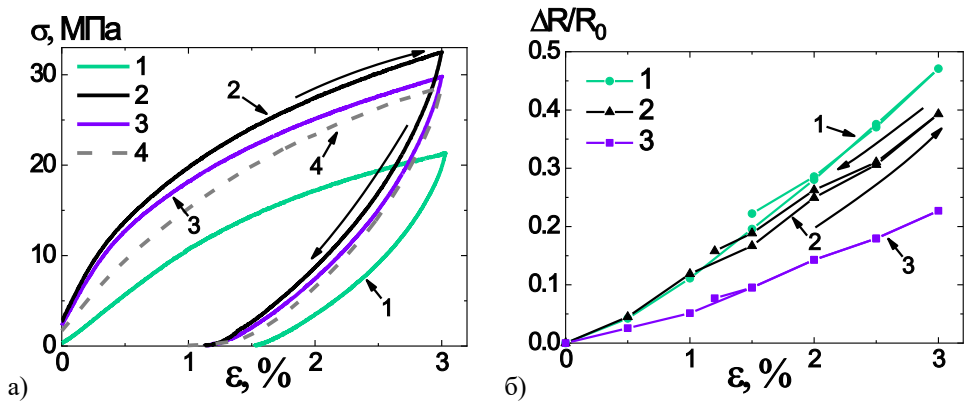


Рисунок 2 - Деформационные кривые $\sigma - \varepsilon$ (а) и зависимости относительного изменения сопротивления $\Delta R/R_0$ (б) в области малого (до 3%) относительного удлинения ε при одноосной деформации для композитов СВМПЭ + 10 масс.% НПП (1), СВМПЭ + 10 масс.% ТУ (2), СВМПЭ + 2 масс.% МСУНТ (3), а также ненаполненного СВМПЭ (4). Направление деформации указано стрелками.

Проведен анализ экспериментально измеренных зависимостей электросопротивления композитов от температуры для неориентированных (рисунок 3а) и одноосно ориентированных в условиях ОС (рисунок 3б) образцов композитов с различными типами наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей. Показано, что основным фактором, определяющим температурную зависимость электросопротивления композита, является конкуренция двух процессов изменения проводимости от температуры для двух подуровней электропроводящей системы: частиц наполнителя в составе проводящего кластера и проводящего кластера, как целого. Сочетание этих двух процессов приводит к достаточно сложной форме температурной зависимости проводимости композита.

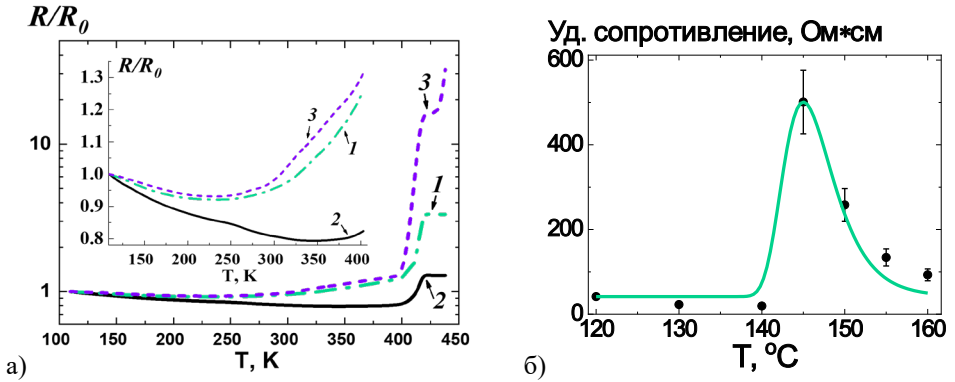


Рисунок 3 – (а) Зависимости относительного изменения сопротивления неориентированных компактированных образцов композитов СВМПЭ + 10 масс.% ТУ (1), СВМПЭ + 3 масс.% МСУНТ (2) и СВМПЭ + 10 масс.% НПГ (3) от температуры в измерительной ячейке (R_0 соответствует сопротивлению материала при 110K); (б) Зависимость от температуры удельного сопротивления образца СВМПЭ + 10 масс.% НПГ, одноосно ориентированного в условиях ОС до $\epsilon_0 = 490\%$.

Оптимизацию комплекса электропроводящих и деформационно-прочностных свойств ПКМ на основе СВМПЭ можно выполнить не только путем выбора того или иного типа наполнителя, но и в пределах выбранного одного типа наполнителя, посредством изменения (модификации) его электропроводящих свойств или придания частицам наполнителя дополнительной анизотропии. Так, использование в качестве наполнителя, вместо исходных немодифицированных частиц НПГ, частиц НПГ, прошедший цикл окисления-восстановления или графитовых нанолент, позволили добиться не только увеличения начальной проводимости изотропного композита, но и практически нивелировать наблюдаемый для композитов СВМПЭ/немодифицированный НГН нежелательный эффект резкого снижения проводимости при превышении некоторой пороговой величины относительного удлинения ϵ_0 при деформации в условиях ОС.

В четвертой главе описаны результаты, полученные при изучении структуры и свойств градиентных композитов с регулируемой структурой, то есть композитов, характеристики которых могут сильно изменяться вдоль некоторого выбранного направления.

Основное внимание было уделено исследованию эффекта изменения электропроводности композитного материала во время его пребывания в состоянии расплава, который был обнаружен в ходе отработки режимов формования из расплава композитов на основе термопластичных матриц (ПП, ПЭ, ПС) и наноразмерных электропроводящих углеродных частиц (ТУ, НПГ и ОСУНТ. В качестве типичного примера проявления этого эффекта на рисунке 4б приведены результаты измерения кинетики изменения электропроводности расплава композитного материала ПП/ТУ при 205°C с различным содержанием наполнителя при использовании двухэлектродной схемы измерения (рисунок 4а).

В рамках выполненных исследований были выполнены измерения кинетики изменения электропроводности расплавов для композитов различных составов, варьируя тип полимера – тип наполнителя из ряда полимеров и наночастиц, использованных в работе, и диапазон концентраций каждого из наполнителей, включающий в себя серии значений, которые были как выше, так и ниже экспериментально определенных нами порогов перколяции для каждой комбинации полимер-наполнитель. Дополнительные контрольные измерения были проведены для различных температур расплава нескольких композитов фиксированного состава.

Для расплавов композитов различного состава с содержанием наполнителей ниже порога перколяции удельное сопротивление в начальный момент времени термообработки оказалось ожидаемо высоким (см. например, рисунок 4б). Однако при больших временах наблюдали заметный (4-5 десятичных порядков) спад значения величины удельного сопротивления композитов (см. там же). Подобный эффект был установлен в данной работе и для тех композитов, начальная степень наполнения которых превышала значение порога перколяции, однако эффект изменения электропроводности в зависимости от времени термообработки был выражен в этом случае заметно слабее.

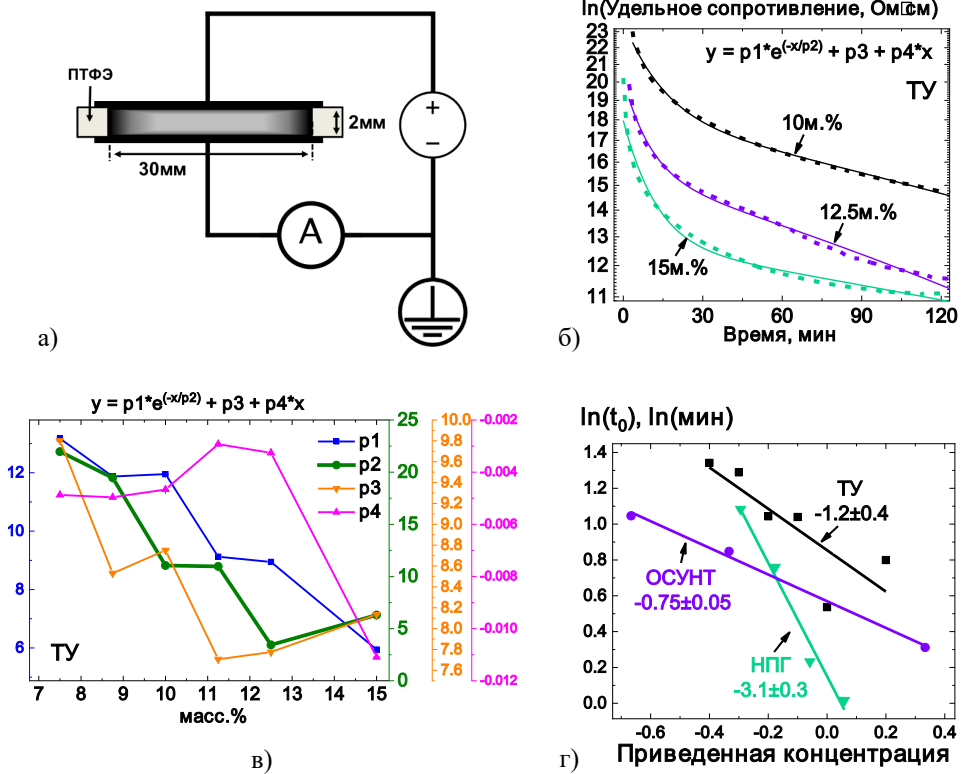


Рисунок 4 - (а) Экспериментальная двухэлектродная схема измерения электрического сопротивления расплава композитов; (б) зависимости изменения удельного сопротивления расплавов композитов от времени при температуре 205°C для композитов ПП/ТУ; (в) зависимости параметров уравнения аппроксимации для кривых электропроводности от времени выдержки в состоянии расплава от содержания наполнителя для композитов ПП/ТУ; (г) зависимость логарифма характерного времени быстрого процесса сегрегации наполнителя в композитах на основе ПП в зависимости от приведённой концентрации для ряда наполнителей: ТУ, НПГ и ОСУНТ.

Кинетические кривые изменения удельного сопротивления для всех исследованных систем полимер-наполнитель и концентраций наполнителей в композитах демонстрировали наличие, как минимум, двух участков – быстрого (экспоненциально подобного) и медленного спада. Анализ полученных зависимостей проводили с использованием аналитической модели простого типа,

содержащей экспоненциальную часть с некоторым характерным временем спада t_0 , которое дает количественную оценку скорости изменения сопротивления образцов композитов (рисунок 4в). В качестве первого приближения была выбрана функция:

$$\ln(\rho) = a \cdot e^{\frac{-t}{t_0}} + b - c \cdot t \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление; t – время; t_0 – некоторое характерное время; (a, b, c) – дополнительные параметры модели.

В рамках данного приближения был проведен анализ параметров модели, полученных при оптимизации в ходе аппроксимации кинетических кривых для расплавов композитов на основе ПП, содержащих ОСУНТ, ТУ и НППГ (рисунок 4з). Исследование зависимости величины t_0 от значения нормализованной концентрации $x_n = (x - x_p)/x_p$, где x_p – порог перколяции, определенный нами экспериментально для каждой комбинации полимер-наполнитель, позволило установить ее линейный характер для значений концентраций вплоть до значений, немного превышающих порог перколяции.

Эксперименты по последовательному послойному механическому удалению тонкого поверхностного слоя (~ 10 мкм) сформованных образцов композитов, выдержанных длительное время в состоянии расплав, показали (рисунок 5а), что высокая электропроводность в образцах обеспечивается исключительно поверхностным слоем толщиной < 10 мкм. Данный результат был объяснен эффектом миграции наночастиц к границам композитного расплава (рисунок 5б). Электронная микроскопия поперечных низкотемпературных сколов сформованных образцов без термообработки и после длительной термообработки подтвердила градиентную структуру термообработанных композитов.

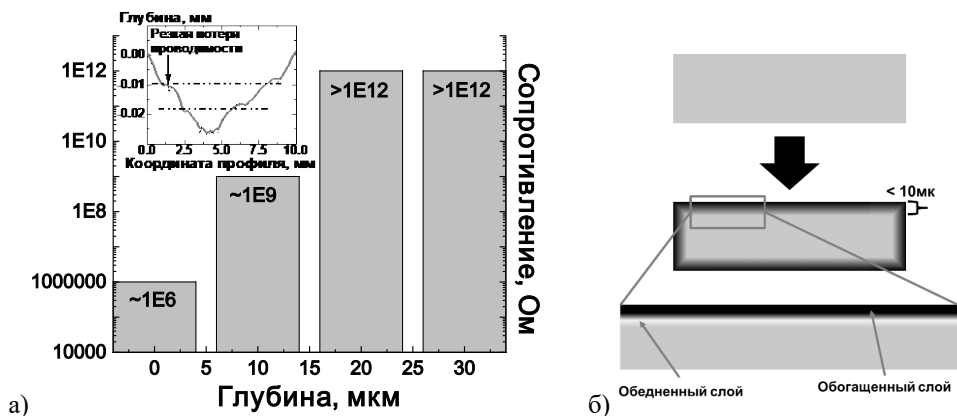


Рисунок 5 – (а) Результаты измерения поверхностного сопротивления композита ПП + 12.5 масс. % ТУ двухточечным методом до и после снятия приповерхностного слоя различной толщины (на врезке изображен профиль полученной канавки); (б) схематическая иллюстрация распределения электропроводящего наполнителя до (вверху) и после (внизу) выдержки композитного материала в состоянии расплава;

Результаты измерения кинетики изменения электропроводности расплавов композитов, выполненные с использованием трехэлектродной измерительной схемы (рисунок 6а) отдельно для приповерхностного слоя и для объема композита, показали (рисунок 6б,в), что именно процесс миграции наполнителя в приповерхностный слой в значительной степени определяет электропроводящие свойства композита как целого, особенно при небольших концентрациях наполнителя.

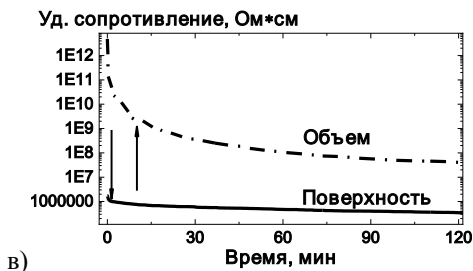
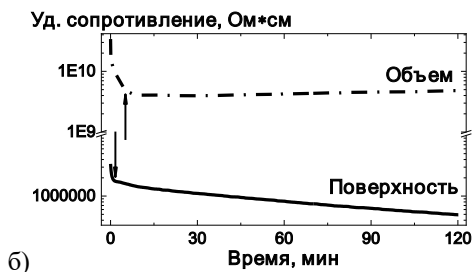
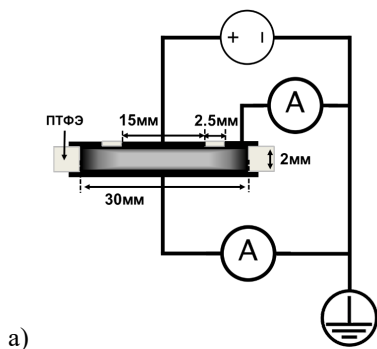


Рисунок 6 - (а) экспериментальная трехэлектродная схема измерения электрического сопротивления расплава композитов с разделением поверхностной и объемной компонент проводимости. Зависимости изменения от времени объемных и поверхностных компонент удельного сопротивления расплавов композитов ПП + 5 масс.% ТУ-10 (б) и ПП + 10 масс. % ТУ (в). Стрелками показаны характерные времена для “быстрых” составляющих исследуемого процесса.

С использованием методов молекулярной динамики выполнено численное моделирование процесса миграции в приповерхностный слой расплава композита одного из использованных в работе типа углеродного наполнителя – нанотрубок, для различных значений параметров моделирования, таких как значения силы взаимодействия между наночастицами и стенками, температура, содержание наночастиц и т.д. Обнаружен эффект образования обедненного, на какое-то время, слоя в объеме композита на расстоянии нескольких десятков нанометров от стенок (рисунок 7). Продемонстрирована зависимость степени обеднения и времени его исчезновения от концентрации наполнителя. Показано, что при наличии даже достаточно слабого притягивающего потенциала между УНТ при высоких

концентрациях УНТ начинается конкуренция процессов насыщения приповерхностного слоя и образования агломератов из УНТ.

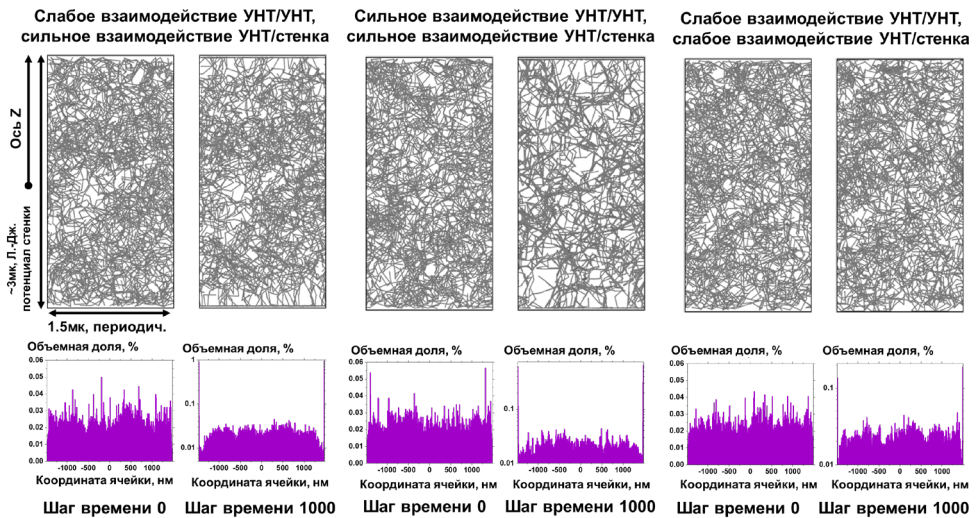


Рисунок 7 - Результаты моделирования процесса сегрегации УНТ методами молекулярной динамики для ячейки $1.5 \times 1.5 \times 3$ мк, с распределенными УНТ длиной 1.5 мк и диаметром 10 нм.

Анализ полного массива экспериментальных данных по исследованию эффекта вытеснения наполнителей на поверхность расплава композита показал, что этот эффект наблюдается для всех исследованных в работе типов частиц наполнителя и матричных полимеров, и не зависит от условий проведения экспериментальных измерений электропроводности расплавов композитов (различные материалы измерительных электродов и компонент пресс-формы, различные схемы регистрации с использованием различных типов встроенных или внешних аналого-цифровых преобразователей, различные значения опорных потенциалов, различные температуры расплавов композитов).

Заключительная **пятая глава** диссертации посвящена исследованию трибологических и перколяционных свойств композитных материалов на основе ПП и наноалмазной шихты детонационного синтеза (НАШ) с градиентной структурой.

Установлено, что за счет эффекта миграции наноразмерного наполнителя НАШ на поверхность расплава композиционного материала ПП/НАШ в процессе его формования из расплава под давлением формируется тонкий износостойкий поверхностный слой для композитных материалов с содержанием наночастиц в объеме композита от 5 масс.% и вплоть до максимального исследованного в данной работе содержания 35 масс.% (см рисунок 8а). Износостойкость, согласно результатам метода АСМ, обеспечивается движением контртела вдоль нитевидных структур из жестких частиц наполнителя, что предотвращает значительную механодеструкцию полимерной составляющей (рисунок 8б).

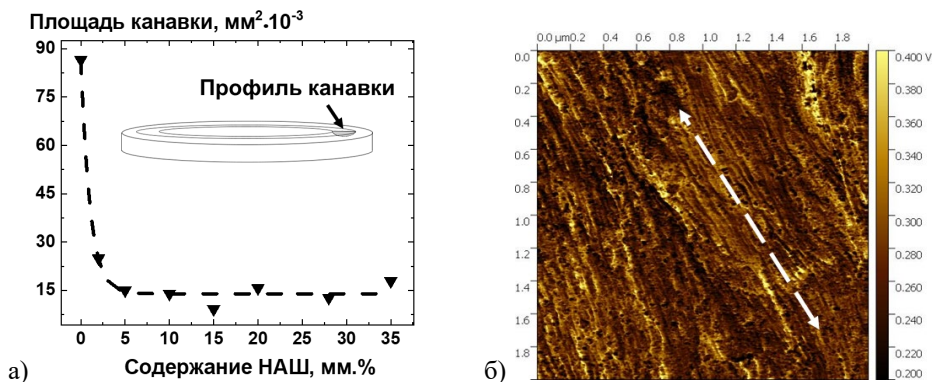


Рисунок 8 – (а) Средняя площадь сечения канавки (усреднение по 4 точкам канавки) на поверхности дисков из ПП и композитов ПП/НАШ с различным содержанием НАШ, образованной после истирания с полным пройденным контртелом путем в 46 км; (б) результат атомно-силовой микроскопии, полученный в режиме измерения сил адгезии для поверхности композитов ПП + 35 масс.% НАШ после цикла истирания (стрелкой указано направление движения контртела при трибологическом испытании).

Введение наполнителя в термопластичную полимерную матрицу приводило к значительному росту значений таких трибологических характеристик, как коэффициент трения и температура в контактной зоне пары трения образец/контртел, которые сохраняли повышенные значения вплоть до некоторого значения содержания наполнителя в объеме, после которого эти значения

возвращались к значениям, характерным для чистого (немодифицированного) ПП (рисунок 9а).

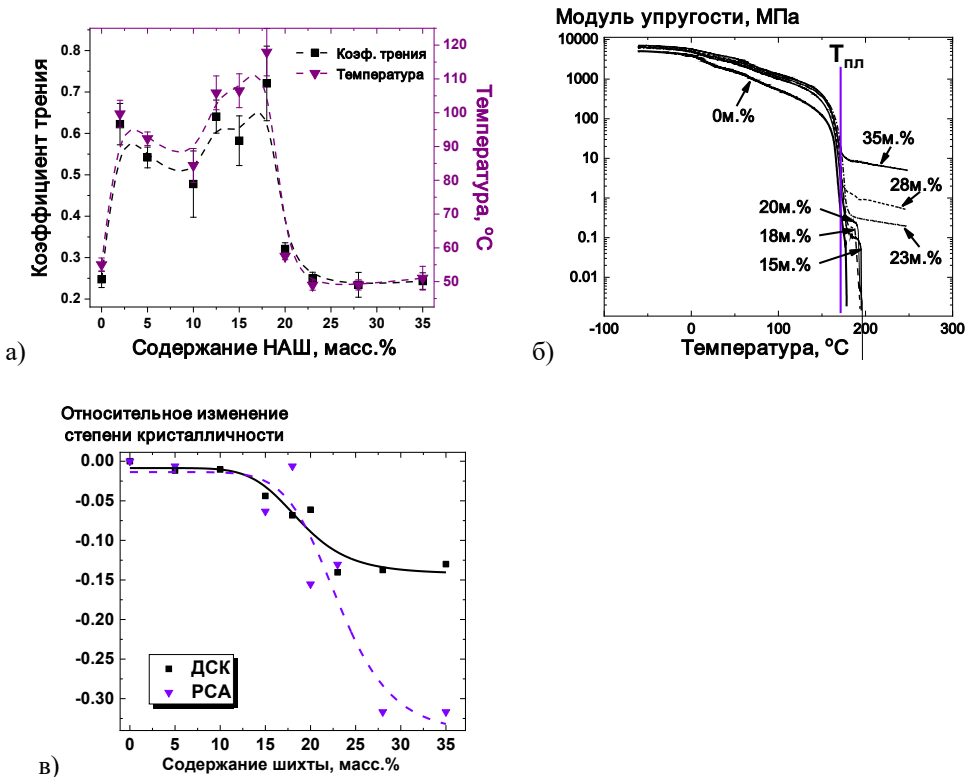


Рисунок 9 - Коэффициент трения и температура в зоне контакта образца композита/стальное контртело для композитов ПП/НАШ в зависимости от содержания НАШ (а); температурные зависимости модуля упругости композитного материала ПП/НАШ, полученные методом динамического-механического анализа для различных массовых содержаний НАШ в композите (б); зависимости относительного изменения степени кристалличности ПП в композите ПП/НАШ от массового содержания НАШ, полученные с использованием методов дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) (в). Для нормализации степени кристалличности использовалось значение, соответствующее образцу ненаполненного ПП.

Первоначальный рост значений коэффициента трения и температуры в контактной зоне пары трения образец/контртело при увеличении содержания наполнителя в композите было объяснено электретыными явлениями, которые проявляются при трибологическом "натирании" полимерного композитного образца и могут приводить к резкому усилению адгезионного взаимодействия в системе полимерный композит-контртело.

С точки зрения обсуждаемых электретыных явлений, наблюдаемое в трибологических испытаниях композитов, при содержании в них НАШ ~20 масс.% и выше, резкое падение коэффициента трения и температуры в контакте до значений, характерных для ненаполненного ПП, было отнесено к формированию в структуре композита "протекающего" перколяционного кластера наночастиц, который, даже при невысокой ("полупроводниковой") электропроводности частиц НАШ, способен обеспечить стекание накопленного на межфазных границах полимер-наполнитель "трибоэлектрического" заряда, уменьшение взаимодействия в контактной паре композит-металл и возвращение системы в "чисто полимерное" состояние, с величиной электретыного заряда, типичной для ПП матрицы.

Возникновение в системе протекающего кластера наночастиц НАШ при концентрации ~20 масс.% НАШ в ПП/НАШ композите было подтверждено методами ДСК, РСА и ДМА (рисунок 9б,в).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые продемонстрировано, что характерными особенностями композитов, полученных твердофазным формированием механических смесей порошков углеродных наночастиц различной геометрии и реакторных порошков СВМПЭ, являются высокая степень сегрегации наполнителя и способность композитов к существенному ориентационному упрочнению при деформации в условиях ОС.

2. Впервые исследована структура и свойства компактированных и ориентированных в условиях ОС композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей в зависимости от большого числа

параметров, таких как тип и содержание наполнителя, степень деформации в условиях ОС, температура и т.п.

3. Впервые исследовано влияние малых одноосных деформаций на электропроводность ориентированных в условиях ОС композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей.

4. Получены и проанализированы нелинейные температурные зависимости электропроводности композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, компактированных и ориентированных в условиях ОС образцов.

5. Установлено, что для исследованных наполненных композитов на основе СВМПЭ и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей основным фактором, определяющим характер изменения их комплекса свойств и характеристик при механической и/или теплофизической обработке, является поведение полимерной матрицы.

6. Впервые установлено влияние геометрии частиц наполнителя, их содержания в объеме композита, типа матричного полимера и температуры расплава композита на кинетику миграции наночастиц к поверхности расплава композитов на основе различных типов матричных полимеров (ПП, ПЭ, ПС) и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей (ОСУНТ, МСУНТ, ТУ, НПГ).

7. Показано, что изменение суммарной электропроводности расплавов композитов на основе различных типов матричных полимеров и наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей определяется двумя компонентами: объемной и поверхностной. В рамках ряда аналитических приближений, выполнена параметризация временных зависимостей электропроводности расплавов композитов как для ее поверхностной, так и для объемной компонент, что позволило выполнить сравнительный анализ специфики процесса миграции наполнителя на поверхность расплава композита в зависимости от типа матричного полимера и типа наноразмерного электропроводящего углеродного наполнителя.

8. Впервые осуществлено моделирование процесса сегрегации наполнителя в расплаве композитного материала в зависимости от широкого набора параметров,

таких как концентрация наполнителя, энергия взаимодействия частица-частица и частица/стенка, а также температура. Полученные данные позволили описать процессы сегрегирования наноразмерного электропроводящего углеродного наполнителя, происходящие в расплавах композитов на микроуровне, а также понять причины образования сегрегированной (градиентной) структуры в композитном материале в ходе его пребывания в состоянии расплава.

9. Показано, что эффект вытеснения наполнителей на поверхность расплава композита является достаточно универсальным явлением и наблюдается для всех исследованных в работе типов частиц наполнителя, матричных полимеров и различных материалов (тефлон, алюминий, медь, стеклотекстолит, полиимид) контактных электродных компонентов пресс-формы, в которой проводили термообработку расплава композитов и измерение его электропроводности.

10. При изучении поверхностных свойств композитного материала с градиентной структурой на основе ПП и неэлектропроводящего наноразмерного углеродного наполнителя (НАШ) с использованием метода трибологических испытаний было установлено, что, за счет пребывания на стадии формирования исходного для последующих трибологических испытаний образца композита ПП/НАШ в состоянии расплава, на его поверхности формируется, вследствие процесса миграции наполнителя к поверхности расплава, насыщенный наночастицами НАШ слой, который имеет толщину порядка нескольких микрон. Образование подобного насыщенного частицами НАШ слоя обуславливает высокую, по сравнению с ненаполненным ПП, абразивную стойкость композитного материала даже при относительно небольшом содержании наполнителя в объеме (начиная с 2 масс.% НАШ, и выше).

11. Показано, что износостойкость в этом случае обеспечивается формированием на поверхности композиционного материала в процессе трибологических испытаний (с приложением соответствующих усилий к контртелу и скорости скольжения контртела) протяженных кластеров частиц НАШ (типа неких жестких «рельс») из частиц НАШ, позволяющих контртелу двигаться по поверхности композита с минимальным сопутствующем "износом" (разрушением, деградацией) полимерной фазы.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Lebedev O.V., Keчек'yan A.S., Shevchenko V.G., Kurkin T.S., Golubev E.K., Karpushkin E.A., Sergeev V.G., and Ozerin A.N. A Study of Oriented Conductive Composites with Segregated Network Structure Obtained via Solid-State Processing of UHMWPE Reactor Powder and Carbon Nanofillers // *Polymer Composites* **2019**, vol. 40, №. S1, P. E146-E155.
2. Lebedev O.V., Yablokov M.Yu., Mukhortov L.A., Goncharuk G.P., and Ozerin A.N. Migration of carbon nanoparticles to the surface of the melt of polymer composite material // *Dokl. Chem.* **2019**, vol. 489, part 2, P. 283-287.
3. Lebedev O.V., Bogdanova O.I., Goncharuk G.P., and Ozerin A.N. Tribological and Percolation Properties of Polypropylene/Nanodiamond Soot Composites // *Polymers and Polymer Composites* **2020**, vol. 28, №. 6, P. 369-377.
4. Lebedev O. V., Ozerin A. N., Keчек'yan A. S., Golubev E. K., Shevchenko V. G., Kurkin, T. S. Beshenko M. A. and Sergeev V. G. Strengthened Electrically Conductive Composite Materials Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powder and Nanosized Carbon Fillers // *Nanotechnologies in Russia* **2015**, vol. 10, no. 1-2, p. 42–52.
5. Lebedev O.V., Keчек'yan A.S., Shevchenko V.G., Kurkin T.S., Golubev E.K., Karpushkin E.A., Sergeev V.G., and Ozerin A.N. A Study of the Oriented Composites with the Conductive Segregated Structure Obtained via Solid-Phase Processing of the UHMWPE Reactor Powder Mixed with the Carbon Nanofillers // *Proceedings of the 8th international conference on times of polymers (TOP) and composites* **2016**, AIP Publishing, vol. 1736, pp. 4949618
6. Lebedev O.V., Keчек'yan A.S., Shevchenko V.G., Kurkin T.S., Beshenko M.A. and Ozerin A.N. Strengthened Electrically Conductive Composites Based on Ultra High Molecular Weight Polyethylene Filled with Fine Graphite // *Dokl. Chem.* **2014**, vol. 456, no. 2, p. 87–90.
7. Лебедев О.В., Озерин А.Н., Мартыанов А.М., Голубев Е.К., Куркин Т.С. и Путивский И.А. Способ получения упрочненного нанокompозита с дополнительными свойствами (варианты) // Федеральная служба по интеллектуальной собственности Российской федерации, патент № RU2707344C2, **2019**.