

*С. А. БОГДАНОВА, А. Р. ГАТАУЛЛИН, А. П. РАХМАТУЛЛИНА,
К. В. КУЗНЕЦОВ, Ю. Г. ГАЛЯМЕТДИНОВ*

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.
E-mail: polyswet@mail.ru

Аннотация. Разработаны условия получения стабильных водных дисперсий многостенных углеродных нанотрубок ультразвуковым диспергированием в присутствии неионных поверхностно-активных веществ. С использованием методов абсорбционной спектроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света найдены оптимальные концентрации диспергирующих агентов. Изучены процессы совмещения дисперсий с бутадиен-стирольными латексами и их совместной коагуляции. Получены наномодифицированные резиновые смеси и вулканизаты. Показано, что введение наномодификаторов приводит к активации процессов вулканизации, повышению прочностных характеристик резин и способствует получению материалов с улучшенным комплексом свойств.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, дисперсии, поверхностно-активные вещества, латекс, вулканизаты.

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальными физико-механическими, электрическими, оптическими свойствами, являются перспективными модификаторами полимерных материалов [1-3]. Основными полезными результатами становятся улучшение физико-механических характеристик, повышение жесткости и формоустойчивости, улучшение барьерных качеств, повышение огнестойкости и электрической проводимости

Введение углеродных нанотрубок в полимерный материал возможно в результате их диспергирования в жидких ингредиентах рецептур. Вместе с тем, одной из серьезных проблем в реализации полезных свойств углеродных наночастиц является их агрегированное состояние в органических и водных средах. При получении полимерных нанокомпозитов это препятствует равномерному высокодисперсному распределению наномодификатора в объеме полимерной матрицы. В качестве диспергирующих и стабилизирующих агентов перспективно использование неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в процессах получения и переработки полимеров.

Ранее в наших исследованиях были разработаны условия получения устойчивых дисперсий УНТ в присутствии высокомолекулярных ПАВ и некоторых производных оксида этилена, получены наномодифицированные композиционные материалы [4-6], исследованы процессы функционализации полимерных материалов добавками ПАВ [7, 8]. Целью данной работы являлось изучение процессов ультразвукового диспергирования УНТ в

водных растворах неионных ПАВ с последующим введением полученных дисперсий в синтетические латексы с целью получения наномодифицированных эластомеров.

В работе использовали многослойные углеродные нанотрубки марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Диспергирование УНТ в исследуемых жидких средах осуществлялось в ультразвуковой ванне XUNKE XR560 в течение 10 минут при частоте 40 кГц и мощности 60 Вт. Исходная концентрация дисперсионной фазы составляла от 0,02 до 0,2 % масс. В качестве неионных ПАВ применялись оксиэтилированные изонилфенолы – Неонолы АФ со средней степенью оксиэтилирования $n = 6,8,9,10,12$ производства ОАО «Нижнекамскнефтехим». Содержание углеродного наноматериала в объеме дисперсионной среды, структура, размеры и электрокинетический потенциал частиц дисперсий, полученных методом ультразвуковой обработки, а также латексных частиц оценивали методами абсорбционной спектроскопии, конфокальной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Изучение процессов адсорбционного взаимодействия ПАВ с углеродными наноструктурами осуществлялось тензиометрическим методом.

Использовался бутадиен-стирольный латекс СКС-30 АРК с содержанием сухого остатка 19,8%; эмульгатор – смесь канифоли и синтетических жирных кислот. Выделение каучука из латекса и приготовление резиновой смеси осуществлялось по стандартным методикам. Исследование кинетики вулканизации проводилось на вибрационном реометре «Monsanto». Испытания резин проводили на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем РМИ-250.

Эффект диспергирования углеродных нанотрубок в жидкой среде в присутствии ПАВ визуализирован с помощью метода конфокальной микроскопии. В работе применялся конфокальный инвертированный микроскоп LSM 510 META (Carl Zeiss). Это универсальный комплекс, позволяющий проводить многофункциональный анализ микроструктур в 3-х измерениях.

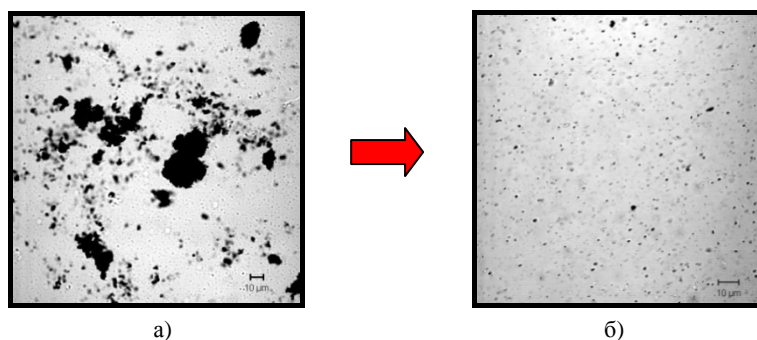


Рисунок 1 – Микрофотографии агломератов УНТ (а) и дисперсии, полученной в присутствии ПАВ (б)

При использовании дисперсий углеродных наноструктур одной из важнейших характеристик является содержание углеродного наноматериала в объеме дисперсионной среды. Анализ данных, полученных методом абсорбционной спектроскопии на однолучевом спектрофотометре UNICO 1200, представленных на рисунке 2, свидетельствует о том, что введение ПАВ способствует повышению стабильности систем и увеличению фракции нанотрубок перешедших в объем дисперсии в 1,5- в 2 раза. Здесь стоит также отметить наличие диапазона оптимальных концентраций ПАВ, при которых наблюдается максимум светопоглощения дисперсий.

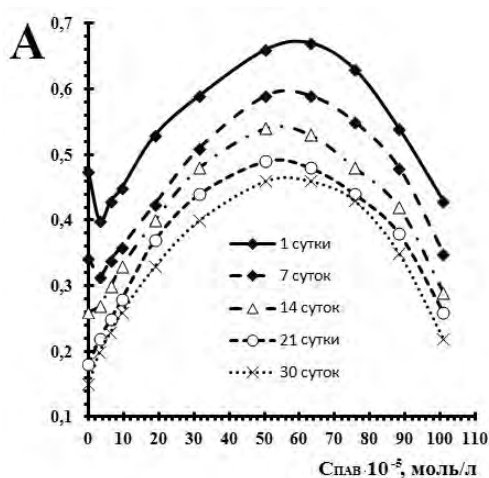


Рисунок 2 – Зависимость светопоглощения дисперсий УНТ от концентрации Неонола АФ 9-12

Размеры частиц в дисперсиях УНТ определены методом динамического рассеяния света на анализаторе частиц Malvern Zetasizer. На рисунке 3 представлена 3d-зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий УНТ от концентрации ПАВ и содержания УНТ. Можно отметить, что с увеличением концентрации ПАВ размер частиц уменьшается. Сопоставляя изменение концентрации и размера частиц УНТ в объеме дисперсии с концентрацией ПАВ, можно говорить, что максимумы светопоглощения, отмеченные ранее и свидетельствующие в основном о стабилизирующей способности ПАВ, также указывают на их эффективное диспергирующее действие в данном диапазоне концентраций. Тензиометрические исследования, выполненные на тензиометре К6 KRUSS по методу отрыва кольца Дю-Нуи дают возможность предположить, что действие ПАВ связано с их адсорбцией на поверхности УНТ. Систематические исследования показали, что на интенсивность диспергирования влияет степень оксиэтилирования, характеризующая среднее количество полярных групп в молекулах оксиэтилированных изонилфенолов. Установлено, что оптимальные результаты были получены для Неонола АФ 9-12.

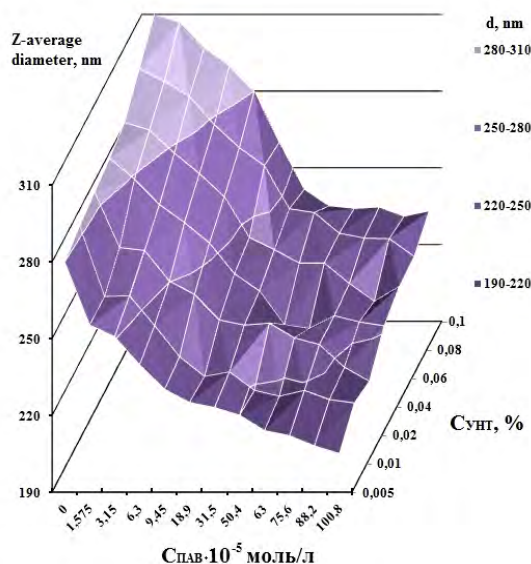


Рисунок 3 – Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий нанотрубок от исходного содержания УНТ и концентрации Неонола АФ9-12

Водные дисперсии УНТ могут быть использованы для модификации полимерных материалов. Нам представляется перспективным введение УНТ в резины на стадии латекса, дисперсионной средой которого является вода. С этой целью разработанные дисперсии УНТ вводились в бутадиен-стирольный латекс и совместно с ним коагулировались. Предварительно всесторонне исследовались коллоидно-химические свойства латексов с введенными дисперсиями УНТ. Выделенная каучуковая крошка использовалась для получения резиновых смесей и вулканизатов.

Нами были определены параметры вулканизации резиновых смесей, полученных с использованием выделенного из латекса СКС-30АРК каучука в результате коагуляции. При этом сравнивались контрольный образец в отсутствие УНТ и образцы, полученные при коагуляции латекса с введенными дисперсиями УНТ с оптимальными коллоидно-химическими характеристиками. Использовались 2 концентрации УНТ в дисперсии, определенные методом абсорбционной спектроскопии. Результаты показывают, что добавление УНТ приводит к уменьшению времени вулканизации по сравнению с контрольным образцом в 1,6 раза, что указывает на активацию вулканизации в присутствии УНТ. Более эффективна меньшая концентрация УНТ.

Результаты определения прочностных свойств вулканизатов показывают, что введение УНТ даже в таких малых концентрациях оказывает упрочняющее действие. Положительный эффект отмечен для добавки УНТ в концентрации дисперсии 0,04% – прочность возрастает на 36%, увеличивается относительное остаточное удлинение.

Таблица 1 – Время вулканизации образцов

Образец	Оптимальное время вулканизации, мин
Контрольный	19,0
С добавлением 0,08%-й дисперсии нанотрубок	14,5
С добавлением 0,04%-й дисперсии нанотрубок	11,6

Таблица 2 – Прочностные свойства вулканизатов

Образец	Условная прочность f_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_p , %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %
Контрольный вулканизат	8,8	300	0
Вулканизат с добавлением 0,04 %-й дисперсии нанотрубок	12,0	310	16,0

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения наномодифицированных латексов и эластомерных материалов на их основе с улучшенным комплексом свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании ОПТЭК.

Литература

- [1] Chou T.-W., Gao L., Thostenson E.T., Zhang Z., Byun J.-H. // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70. – P. 1.
- [2] Баннов А.Г., Уваров Н.Ф., Шиловская С.М., Кувшинов Г.Г. // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 3-4. – С. 91.
- [3] Бадамшина Э.Р., Эстрин Я.И., Кулагина Г.С., Лурье С.А., Соляев Ю.О. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2010. – Т. 16, №4. – С. 551.
- [4] Гатауллин А.Р., Французова М.С., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – №10. – С. 54.
- [5] Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Захарова Л.Я., Галяметдинов Ю.Г. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 57.
- [6] Богданова С.А., Эбель А.О., Гатауллин А.Р., Закиров И.М., Галяметдинов Ю.Г. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9, № 11-12. – С. 5-11.
- [7] Богданова С.А., Барабанов В.П. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 7.
- [8] Шашкина О.Р., Богданова С.А., Барабанов В.П., Стоянов О.В., Белов Г.П. // Клеи, герметики, технологии. – 2010. – № 10. – С. 25.

Summary

S. A. Bogdanova, A. R. Gataoullin, A. P. Rahmatullina, K. V. Kuznetsov, Yu. G. Galyametdinov

THE MODIFYING OF SYNTHETIC LATEXES AND RUBBER ON THEIR BASIS WITH CARBON NANOTUBES

The conditions of multilayer carbon nanotubes stable dispersions production by ultrasonic dispersing at presence of nonionic surfactants have been worked out. Optimum surfactant concentrations have been found by means of absorption spectroscopy, dynamic and electrophoretic light scattering. The processes of dispersions and styrene butadiene latexes combination and their mutual coagulation have been investigated. Nanomodified rubber mixtures and vulcanizates were obtained. The nanomodifiers including was shown to vulcanizing processes activating ,strength characteristics increasing and to obtaining materials with improved properties.

Key words: carbon nanotubes, dispersions, surfactants, latex, vulcanizates.