

6. Файрушин А.М., Ризванов Р.Г., Каретников Д.В., Гасимзянов Б.А. Исследование влияния вибрационной обработки стали 09Г2С в процессе сварки на металл сварного шва // Расплавы. – 2017. - № 2. – С. 162-170.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Котыхова Ольга Анатольевна
кандидат химических наук, доцент кафедры «ХимБиоТех»,
Московского политехнического университета
(107023, Москва, ул. Б. Семёновская, 38),
E-mail: buhtaprov59@mail.ru

Трутнев Николай Степанович кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры
«Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств»,
директор центра «Нано МТ»,
Московского политехнического университета
(107023, Москва, ул. Б. Семёновская, 38),
E-mail: trutnev7@yandex.ru

Самойлова Анастасия Сергеевна
Студентка 2-го курса группы 161-231 Машиностроительного факультета,
Московского политехнического университета
(107023, Москва, ул. Б. Семёновская, 38),
E-mail: tiger.56@mail.ru

Введение.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) уже нашли применение в получении полимеров, защитных покрытий, цементов, смазочных материалов с улучшенными свойствами, композиционных материалов с повышенной прочностью, электропроводностью, теплопроводностью и т. д. [1,2]. Эти материалы играют важную роль в машиностроении, в частности, автомобилестроении. В современных автомобилях доля разнообразных пластмассовых деталей постоянно растёт. Исследования в области получения новых полимерных материалов не завершены, и существуют перспективы создания веществ и композитов с новыми свойствами.

МУНТ - порошкообразный материал, технологичный в переработке, может быть введен в различные материалы (полимеры, смазки, цементы) как в сухом виде, так и в виде суспензий [3].

МУНТ образуют дисперсные системы с некоторыми растворителями в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4]. Однако в литературе мало сведений о количественном соотношении смешиваемых компонентов и об условиях получения тех или иных дисперсных систем, об их стабильности и степени дисперсности и методике введения таких суспензий в полимерные матрицы..

Для получения новых ценных свойств МУНТ добавляют в вещества или композиты разной химической природы (углеводородные полимеры, полиэферы, полиамиды), которые находятся в растворах или расплавах. Следовательно, и растворители (и, соответственно, стабилизаторы) для МУНТ требуются разные,

способные сочетаться с исходной матрицей для обеспечения наилучшего смешивания и взаимопроникновения. В этой связи важно исследовать возможность получения стабильных дисперсных систем с МУНТ на основе растворителей разных химических классов с последующим введением их в полимерные вещества. Создание устойчивых мелкодисперсных систем МУНТ в жидких растворителях является актуальной задачей.

Суспензии, содержащие МУНТ, учитывая размеры агломератов нанотрубок, могут быть мелкодисперсными или грубодисперсными. Эта классификация дисперсных систем у разных авторов не всегда совпадает [5,6,7]. Главное, грубодисперсные частицы «быстро оседают или всплывают, что приводит к расслоению фаз» [5], а также при фильтровании через бумажный фильтр остаются на нём и визуально хорошо различимы, поскольку их размеры превышают 10-3см [6]. В отличие от них мелкодисперсные (или микрогенные) частицы участвуют в броуновском движении, проходят через бумажный фильтр, визуально не различимы, их размеры соответствуют интервалу 10⁻⁵ – 10⁻³см.

Целью настоящей работы является получение устойчивых жидкофазных или гелеобразных мелкодисперсных систем, содержащих МУНТ, на основе разных растворителей для обеспечения введения этих систем в матричные вещества или композиты.

Методика эксперимента

В данной работе исследована возможность диспергирования МУНТ марки DEALTOM [8] в таких растворителях как 1) вода дистиллированная и вода с электролитами с концентрацией не более 2%: 2) гексан, бензол, толуол, этанол, изопропанол, ацетон, динониловый эфир фталевой кислоты, этиленгликоль, глицерин, этилацетат, дихлорэтан, тетрахлорметан, N-метилпирролидон.

Навеску МУНТ вначале смешивали с небольшим количеством растворителя, оставляли на час, затем добавляли ещё растворитель и диспергировали в ультразвуковой ванне (частота 28 кГц, мощность 50 Вт) при температуре 20°C. Время диспергирования определялось опытным путём по внешнему виду дисперсной системы (однородная или с крупными, визуально различимыми частицами дисперсной фазы) и наличием (или отсутствию) осадка МУНТ. Мелкодисперсную смесь сливали, остатки растворителя выпаривали на водяной бане и осадок взвешивали. Доведя осадок до минимума, определяли наиболее подходящее соотношение масс смешиваемых веществ и оптимальное время диспергирования. В наших условиях заметное диспергирование наступало после 20-ти минутной обработки УЗ, оптимальное время – 30 минут.

Учитывая, что МУНТ обладают электропроводимостью [9], представляло интерес оценить изменение электропроводности растворителей разной химической природы при введении в них МУНТ. Электропроводность определялась при помощи кондуктометра «Эксперт – 002» в диапазоне значений от 0,01 до 199900 мкСм/см при постоянной температуре. Для выбранной концентрации МУНТ осуществлялось, как минимум, по три измерения удельной электропроводности (УЭП). Если относительная погрешность измерений не превышала 2% (как рекомендуется в описании к прибору), то выбиралось среднее значение.

Нанотрубка представляет собой многослойную сетку из sp²-гибридных атомов углерода [9], являясь пространственным полимером. Если дисперсные системы полимеров гидрофобны и неустойчивы, то они могут быть

стабилизированы введением дополнительных природных или синтетических растворимых полимеров [10,11], поэтому для усиления дисперсности и стабилизации полученных систем были добавлены природные (желатин и крахмал), и синтетические (поливинилпирролидон и поливиниловый спирт) полимеры.

Оптимальное соотношение МУНТ, полимера и растворителя определялось опытным путём по «однородности» дисперсной системы и массе осадка из МУНТ. Осадок не содержал полимеры, так как они полностью растворялись.

Однородность полученных таким образом стабильных мелкодисперсных систем дополнительно оценивали, наблюдая их в оптическом микроскопе со 100-кратным увеличением объектива.

Мелкодисперсные суспензии с МУНТ вводились в расплавы некоторых полимеров, смешанных с небольшим количеством того же растворителя.

Результаты и их обсуждение.

В результате проведенных исследований показано, что по способности диспергировать в себе МУНТ рассмотренные растворители можно разделить на три категории:

1. Растворители, практически не диспергирующие МУНТ. В них частицы фазы либо не смачиваются и собираются на поверхности, либо опускаются комочками на дно (дистиллированная вода, вода с любыми электролитами, лёгкие углеводороды)

2. Растворители, диспергирующие МУНТ, но некоторые частицы дисперсной фазы визуально просматриваются, а в течение часа МУНТ укрупняются и оседают (глицерин, этиленгликоль, динониловый эфир фталевой кислоты, бензол, толуол, этанол, изопропанол, бутанол, ацетон, N-метилпирролидон).

3. Растворители, хорошо диспергирующие МУНТ (этилацетат, дихлорэтан, тетрахлорметан). Полученные смеси на вид однородны, частицы визуально не просматриваются, проходят через бумажный фильтр, однородность сохраняется приблизительно сутки, потом происходит заметная коагуляция.

Учитывая, что МУНТ обладают электропроводимостью, представляло интерес оценить изменение удельную электропроводность (УЭП) некоторых растворителей после введения МУНТ, не зависимо от степени дисперсии.

Получилось, что при данных условиях диспергирования МУНТ практически не повлияли на электрическую проводимость растворителей за исключением толуола. Его проводимость увеличилась почти в 10 раз. Возможно, МУНТ образует с толуолом ассоциаты, способствующие увеличению электропроводимости.

Для усиления дисперсии МУНТ в представленные растворители были добавлены такие стабилизирующие полимеры как: крахмал, желатин, поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилпирролидон (ПВП).

Природные полимеры - крахмал и желатин, набухая в воде, по-разному ведут себя по отношению к МУНТ. Желатин способствует образованию устойчивых суспензий, а крахмал нет. В набухший желатин добавили МУНТ и диспергировали ультразвуком. Концентрация желатина в смеси – 5%, а МУНТ – 0,1%.

С синтетическими полимерами мелкодисперсная система получилась на основе ПВП. Макромолекулы ПВП «обволакивали нанотрубки и тем самым устраняли неспособность смачиваться» [11]. Представляло интерес воспроизвести эти системы не только в воде, но и в других растворителях, определить количественные соотношения масс компонентов в смесях и оценить изменение УЭП при введении МУНТ.

ПВП растворим в воде, этаноле, изопропанол, хуже - в этиленгликоле и глицерине. В эти смеси вводились МУНТ. Получилось, что в присутствии ПВП в УЗ МУНТ гораздо сильнее диспергируют, чем в чистом растворителе, образуя мелкодисперсные суспензии. Так в воде в присутствии ПВП и под действием УЗ МУНТ смачиваются и диспергируют. Наиболее удачное соотношение масс компонентов для получения относительно однородной суспензии приблизительно равно 1 (МУНТ) к 10 (ПВП). В частности, можно на 0,01 грамм МУНТ взять 0,1 грамм ПВП при объеме воды 20 мл. Массовая доля МУНТ в такой системе равна около 0,05%. Однако водные суспензии МУНТ неустойчивы. Примерно через 2 часа дисперсность нарушается, МУНТ ассоциируются и выпадают в осадок.

В отличие от дистиллированной воды, в этаноле и изопропанол в присутствии ПВП МУНТ образуют устойчивые мелкодисперсные суспензии на длительное время. Оптимальное весовое соотношение МУНТ к ПВП для спиртовых суспензий составляет 1:4. Массовая доля МУНТ в такой системе составляет приблизительно 0,1%. Доля МУНТ невелика, однако низшие спирты легко испаряются, что даёт возможность при некоторых условиях эту концентрацию увеличить.

В этиленгликоле и глицерине ПВП растворяется хуже, чем в воде или простых спиртах. Однако дисперсные системы МУНТ, образованные в смеси глицерина или этиленгликоля с ПВП, однородны и стабильны.

ПВС не способствует дисперсии МУНТ ни в одном растворителе.

Для систем, содержащих МУНТ, растворители (воду, этанол, изопропанол, этиленгликоль), и растворимые полимеры (ПВП или желатин), определены изменения УЭП при введении МУНТ. В табл. 2 представлены значения УЭП1 растворителя с растворимым полимером (их весовые соотношения указаны в скобках) и УЭП2 растворителя с растворимым полимером и МУНТ, а также абсолютные и относительные изменения УЭП (Δ УЭП и Δ УЭП/УЭП1). Концентрации МУНТ указаны в весовых процентах.

Таблица 2.

Удельные электропроводности дисперсных систем, содержащих растворитель, растворимый полимер и МУНТ после УЗ диспергирования.

Растворитель / растворимый полимер (весовые соотношения соответственно)	УЭП1 мкСм/см	Концентрация МУНТ, %	УЭП2, мкСм/см	Δ УЭП, мкСм/см	Δ УЭП/УЭП1, %
Дистиллированная вода / желатин (100:5)	860,0	0,1	1065,0	205,0	23,8
		0,2	1070,0	210,0	24,4
Дистиллированная вода / ПВП (100:2,5)	95,0	0,1	99,0	4,0	4,2
		0,2	101,0	6,0	6,3

Этанол / ПВП (100:1)	3,2	0,1	8,2	5,0	156,3
		0,2	8,6	5,3	165,6
Изопропанол / ПВП (100:1)	2,6	0,1	6,0	3,4	130,8
		0,2	6,9	4,3	165,4
Этиленгликоль / ПВП (100:0,5)	1,1	0,1	2,1	1,0	90,9
		0,2	2,6	1,5	136,4
N-метилпирролидон / ПВП (100:1)	6,8	0,2	7,8	2,0	29,4

Согласно полученным данным во всех представленных смесях наблюдается тенденция увеличения УЭП при возрастании концентрации МУНТ. Исходя из сравнения относительных изменений УЭП, можно отметить, что наиболее эффективно она растёт в системах со спиртами в качестве растворителей.

Для систем 1) «Этанол – ПВП – МУНТ»; 2) «Изопропанол – ПВП – МУНТ»; 3) «Этиленгликоль – ПВП – МУНТ» зависимость УЭП от концентрации МУНТ представлена графически (рис. 1). Из графиков видно, что при увеличении концентрации МУНТ УЭП возрастает до определённой величины, потом практически не меняется.

Дисперсные системы «Этанол – МУНТ» и «Этанол – ПВП – МУНТ» с концентрациями МУНТ 0,1%, рассмотрены под микроскопом. В системе «Этанол – МУНТ» (рис.2а) просматривались ассоциаты МУНТ с размерами, превышающими 15 мкм, а в трёхкомпонентной системе (рис.2б) частицы дисперсной фазы изолированы с размерами 1-5 мкм. Таким образом, добавление ПВП значительно усиливает дисперсию МУНТ.

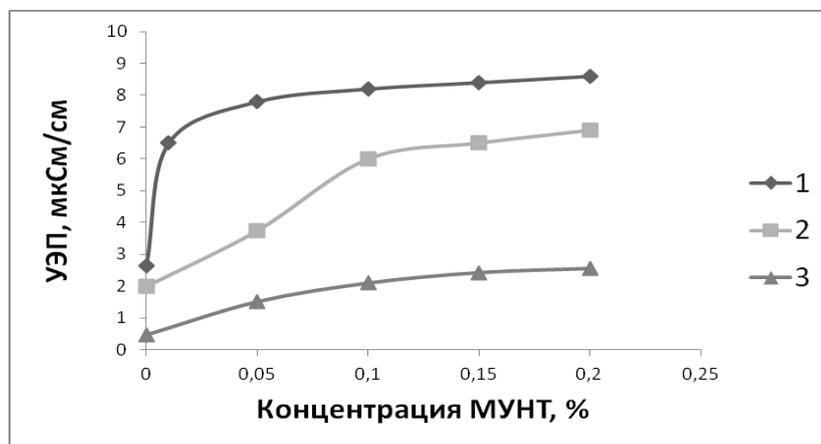


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (УЭП) от концентрации МУНТ в мелкодисперсных системах с этанолом (1), изопропанолом (2), этиленгликолем (3).

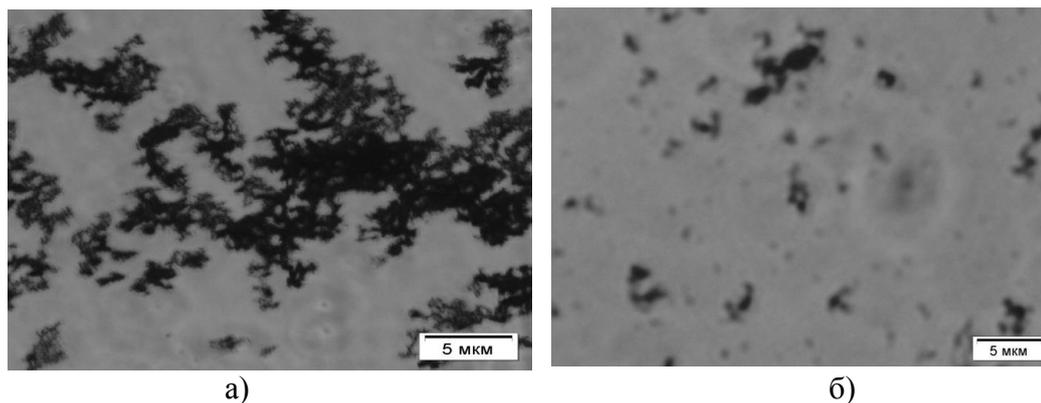


Рис. 2. МУНТ в этаноле а) с ПВП; б) без ПВП после УЗ диспергирования (оптический микроскоп, 100-кратное увеличение объектива)

Полученные трёхкомпонентные мелкодисперсные системы были введены в расплавы полимеров, в присутствии небольших количеств соответствующих растворителей. Массовая доля МУНТ составила около 0.03%. Новые модифицированные полимеры (МП) обладали иными физико-химическими свойствами. В частности, полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат, модифицированные МУНТ, стали прочнее и эластичнее.

Выводы.

1. МУНТ плохо диспергируют в большинстве растворителей за исключением этилацетата, тетрахлорметана, дихлорэтана. Усилению дисперсии способствует добавление растворимых стабилизирующих полимеров, в частности, ПВП и желатина.

2. Присутствие МУНТ ведёт к увеличению электропроводности дисперсных жидких систем. С возрастанием концентрации МУНТ УЭП увеличивается до некоторого предельного значения.

3. Мелкодисперсные системы на основе простых и многоатомных спиртов, N-метилпирролидона с добавлением ПВП, этилацетата, тетрахлорметана, воды с желатином могут быть рекомендованы для добавления МУНТ в различные материалы и смеси, свойства которых меняются даже при очень малых концентрациях МУНТ.

Список литературы:

1. Губин С. П., Ткачев С.В. Графен и материалы на его основе. //Радиоэлектроника .Наносистемы . Информационные технологии. 2010, Том 2, номер 1-2, стр.99-137.
2. Chatterjee S., Nuesch F.A., Chu B.T.T. Crystalline and tensile properties of carbon nanotube and graphene reinforced polyamide 12 fibers. // Chem. Phys. Lett. 2013, v.557, 92-96.
3. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. //Small, 2009. V. 5. № 16.P. 1841-1845.
4. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase Exfoliation. //Review Article. Chem. Soc. Rev. 2013.№43. P. 381-398.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии, Академия, М., 2006, 240с.

6. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 2-е изд., «Лань», СПб, 2004, 336с.
7. Муллаев Б.Т. Проектирование и оптимизация технологических процессов в добыче нефти. // Т1, Litres, 2017, 533с.
8. Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), М., 2008, т. LII, № 5, стр.39-43
9. Раков Э.Г., Углеродные нанотрубки в новых материалах, М., Усп. хим., 2013, т.82, вып.1, стр.27-47.
10. O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y.H., Haroz E., Kuper C. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. //Chemical physics letters, 2001, vol.342, No.3-4, pp.265-271.
11. Teruo Takahashi, Katsunori Tsunoda, Hirofumi Yajima, Tadahiro Ishii. Isolation of Single-wall Carbon Nanotube Bundles Through Gelatin Wrapping and Unwrapping Processes. // Chemistry Letters, 2002, vol. 31, No. 7, pp. 690-691

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ ОТ ДИЗЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

А.С. Ложкин, студент гр. 5Г4Б

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

Тел. 8-913-100-30-65

E-mail: anatoij.lozhkin@bk.ru

Актуальность. В условиях децентрализованного электроснабжения, при использовании источников электроэнергии ограниченной мощности, перепады напряжения и частоты могут привести к нестационарным и аварийным режимам работы электрооборудования. Дизельная электростанция (ДЭС) имеет переменную частоту вращения вала, от которой зависит генерируемая частота генератора, а вырабатываемое напряжение будет колебаться в зависимости от нагрузки. Поэтому требуется обеспечить постоянность параметров вырабатываемой электрической энергии (ЭЭ).

Состав электростанции:

Электростанция(рис. 1) состоит из следующих основных элементов:

- Приводной двигатель, включая системы смазки, подачи топлива, охлаждения, выхлопа и шумоподавления. В зависимости от типа привода – бензинового или дизельного двигателя внутреннего сгорания, различают бензиновые электростанции и дизельные электростанции.

- Альтернатор, который вращается от приводного двигателя и генерирует переменное 1-но или 3-х фазное напряжение.

- Контрольно-измерительные приборы и автоматика (КИПиА) – осуществляют контроль за работой всех составляющих электростанции, реализуют автоматическое включение электростанции при пропадании основного сетевого напряжения, а также защиту двигателя и альтернатора от аварийных режимов и выхода из строя.