

*В.А. БОГАТОВ, С.В. КОНДРАШОВ,
И.А. МАНСУРОВА, В.Т. МИНАКОВ*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

В настоящее время эпоксидные олигомеры широко используются в рецептурах конструкционных и функциональных полимерных композиционных материалов, клеев, герметиков. В связи с этим задача повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик является крайне актуальной. Одним из направлений, в рамках которого может быть решена поставленная задача, является модификация эпоксидных матриц наночастицами.

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря высоким механическим характеристикам, а также широким возможностям функционализации поверхности [1], обеспечивающей ковалентное взаимодействие с полимерной матрицей, могут рассматриваться как один из наиболее перспективных видов модификаторов.

За счет высокой удельной поверхности повышение механических свойств композитов достигается уже при малых концентрациях УНТ при одновременном улучшении тепло- и электропроводных свойств материала. Именно этим объясняется исключительный интерес, который проявляют исследователи к вопросам, связанным со способами введения УНТ в эпоксидные матрицы, с разработкой различных вариантов функционализации поверхности углеродных нанотрубок, с поисками условий модификации, обеспечивающих направленное изменение свойств полимерной матрицы.

В настоящее время считается, что роль УНТ в улучшении физико-механических характеристик эпоксинаноккомпозитов состоит в эффективном перераспределении нагрузки в объеме полимерной матрицы. При этом главными условиями эффективности модификации являются [2]:

- равномерное распределение УНТ по объему матрицы;
- обеспечение высокой адгезии поверхности УНТ к полимерной матрице;
- ориентация УНТ в направлении действия нагрузки.

Однако ряд экспериментальных данных, полученных в настоящее время, позволяет предположить, что армирование полимерной матрицы УНТ является не единственной причиной увеличения физико-механических свойств эпоксинаноккомпозитов. Существенным также оказывается влияние УНТ на кинетику отверждения эпоксидных олигомеров и структуру образующихся композитов.

Так, установлено [3], что в изотермических условиях прогрева, не позволяющих достичь полного отверждения композиции на основе тетраглицидил-4,4-диаминодифенилметана в присутствии 4,4-диаминодифенилсульфона, в качестве отвердителя при температуре отверждения 190°C степень конверсии композиции, модифицированной 5% УНТ, оказывается на 10% выше, чем у исходной системы. Однако при температуре отверждения 220°C ситуация становится противоположной: степень конверсии исходной системы на 4% превышает степень конверсии модифицированной композиции.

Подобным образом более высокая степень конверсии композиции на основе диглицидилового эфира бисфенола А в присутствии диэтилентриамин при температуре отверждения 50°C достигается в присутствии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [4]. При этом с ростом температуры отверждения разница между конверсией в исходной и модифицированной системах уменьшалась.

Авторами работы [5] исследовано отверждение композиции (диглицидиловый эфир бисфенола F/диэтилентолуиленадиамин) в присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с концентрацией 0,5–1,5% в изотермическом режиме при температуре 130–170°C. Показано, что МУНТ ускоряют реакцию отверждения и увеличивают конечную степень конверсии во всем исследованном диапазоне температур отверждения.

Авторами [6] установлено, что карбоксилированные УНТ способствуют образованию более регулярных и частых сеток при отверждении олигомера в условиях меньшего, чем стехиометрическое, количества отвердителя. В этой работе [6] в качестве отвердителя использовался нанокompозит состава «карбоксилированные УНТ/Диамет X». Причиной описанного эффекта, по мнению авторов, является изменение механизма гелеобразования при диффузии отвердителя с поверхности УНТ.

На основе представленных данных можно сделать вывод о том, что в условиях отверждения, недостаточных для достижения полной конверсии (невысокая температура, недостаток отвердителя), наличие в системе УНТ позволяет достичь более высокой конверсии, а следовательно, получить более регулярную и частую сетку химических сшивок, чем в исходных системах. Очевидно, что такие «доотвержденные» композиции будут обладать более высокой температурой стеклования, более высоким модулем упругости, большей разрывной деформацией и, как следствие, более высоким пределом прочности.

Именно такой эффект – одновременного увеличения физико-механических характеристик и температуры стеклования (в условиях двухстадийного отверждения) – и наблюдался в ряде работ, посвященных исследованию эффективности модификации эпоксидных матриц УНТ [7–12]. Условие двухступенчатого отверждения (при этом температура первой стадии существенно ниже температуры стеклования эпоксидной композиции) является важным, так как использование такого режима не позволяет достигнуть глубины конверсии, получаемой при изотермическом отверждении при температуре второй стадии [13]. Очевидно, что в этих условиях эффективность модификации будет зависеть от температурного режима отверждения, которую авторы работы [14] назвали «псевдоусилением» (*pseudoreinforcement*).

Наряду с существенным влиянием на кинетику протекания процесса отверждения эпоксидных олигомеров, УНТ влияют и на формирование структуры полимерной матрицы. Так, в ряде работ [15–18] показано, что отверждение эпоксидных олигомеров, модифицированных УНТ, в условиях высоких температур или избытка отвердителя (по сравнению со стехиометрическим количеством) приводит к снижению температуры стеклования эпоксинанокompозита по сравнению с исходным образцом.

На основании исследования модификации карбоксилированными УНТ различных связующих в условиях достижения 95% конверсии авторами работы [18] показано, что эффективность модификации определяется условием достижения оптимального соотношения количества фи-

зических и химических узлов (ν) для конкретной полимерной матрицы. При этом введение УНТ в полимерную матрицу способствует увеличению количества физических узлов сетки зацепления и делает матрицу более склонной к протеканию релаксационных процессов. Показано, что величина ν для выбранной полимерной матрицы, модифицированной различными УНТ, пропорциональна удельной поверхности используемых углеродных нанотрубок.

В случае достижения оптимального баланса между количеством физических и химических узлов в модифицированном нанокompозите (по сравнению с исходным материалом), предел прочности при растяжении увеличился на 25%, разрывная деформация – на 40%, ударная вязкость – на 50%. При этом увеличение прочности достигается путем увеличения деформативности при постоянном модуле упругости. Температура стеклования для исследованного ряда нанокompозитов оставалась постоянной или незначительно уменьшалась. Концентрация УНТ составляла 0,05%.

В работах авторов [6] показано, что сетки, образовавшиеся в нанокompозите в условиях достижения 95% конверсии (по сравнению с исходным полимером), обладают большей склонностью к релаксации.

Исследования эпoxисинанокompозитов с применением методов электронной микроскопии также подтверждают предположение об изменении надмолекулярной структуры полимерной матрицы в присутствии углеродных нанотрубок.

Исследование начальной стадии формирования эпoxисинанокompозита [11], приготовленного методом *in situ* (рис. 1), показывает, что процесс отверждения начинается на поверхности УНТ.

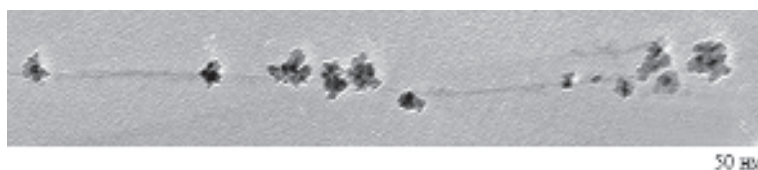


Рис. 1. Начальная стадия отверждения эпoxисинанокompозита, исследованная методом просвечивающей электронной микроскопии

На рис. 2 приведены микрофотографии реплик скола эпoxисинанокompозита, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа [19]. Образец был предварительно заморожен в жидком азоте. Поверхность скола перед напылением обработана в плазме. Анализ приведенных фотографий показывает, что структура полимера, образовавшегося на поверхности УНТ, отличается от структуры полимера в объеме. Глобулярные образования, которые, как «бусины», нанизаны на углеродную нанотрубку, в меньшей степени подвержены травлению в плазме.

Описанные выше закономерности можно объяснить, если рассматривать углеродную нанотрубку как твердофазный отвердитель эпoxидных олигомеров. Различные функциональные группы, локализованные на поверхности УНТ, – гидроксильные, карбоксильные, аминные (XPS анализ, проведенный в работе [20], показывает, что на поверхности даже не функционализированных УНТ имеются соединения азота и кислорода в количестве 1–3%) – в процессе взаимодействия раскрывают эпoxидные циклы и ковалентно присоединяют молекулы олигомера к поверхности

УНТ. Так как концентрация функциональных групп на поверхности УНТ существенно меньше, чем концентрация функциональных групп в объеме, равном объему, занимаемому нанотрубкой, то область, которую занимает нанотрубка, представляет собой область с существенно меньшей плотностью химических сшивок. По этой причине такая область является гораздо более склонной к релаксации, чем остальной объем полимерной матрицы. Наличием таких областей можно объяснить факт снижения температуры стеклования в эпоксинанокомпозитах, отвержденных в условиях, достаточных для достижения полной конверсии.

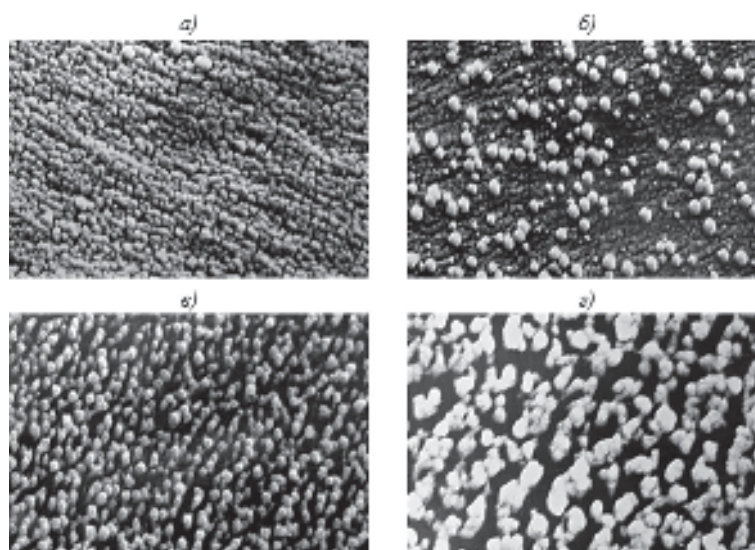


Рис. 2. Микроструктуры ($\times 2000$, СЭМ) эпоксинанокомпозита «ЭД-22/диаминодифенилсульфон» без углеродных нанотрубок (УНТ) (а) и с концентрацией УНТ: 0,01 (б), 0,05 (в) и 0,2% (г)

В рамках развиваемого подхода находят подтверждение общепринятые факты существенного увеличения деформации разрушения в модифицированных УНТ эпоксидных смолах, и повышение эффективности модификации эпоксидных смол в ряду: исходные УНТ, окисленные УНТ, аминированные УНТ [10, 15, 21].

В рамках традиционного подхода считается, что увеличение эффективности связано с усилением связи поверхности углеродной нанотрубки с матрицей, что приводит к возрастанию модуля упругости. В работах [15, 21] функционализация УНТ проведена в толуиленадиамине, который использовался в качестве отвердителя. Отверждение композиции происходило при температуре 177°C (температура стеклования исходной композиции 170°C), что обеспечивало достижение практически полной конверсии. Полученные результаты приведены в таблице [15, 21].

Анализ приведенных данных показывает, что рост модуля упругости сопровождается падением температуры стеклования, а увеличение предела прочности обусловлено не только возрастанием упругости, но и существенным увеличением удлинения. Это полностью согласуется с тем, что ковалентное присоединение олигомера к поверхности УНТ образует

области с «разреженной» химической сеткой, обеспечивающие релаксацию напряжений. Это и обеспечивает увеличение разрывных деформаций и уменьшение температуры стеклования при одновременном возрастании модуля упругости. Естественно, что эффективность модификации определяется количеством ковалентных связей, образовавшихся на поверхности углеродной нанотрубки. Нефункционализированные трубки имеют на поверхности малое количество функциональных групп, которые раскрывают эпоксидные циклы при высоких температурах (именно этим и объясняется необходимость длительной термической обработки для получения эффективной модификации). На поверхности УНТ, окисленных в кислотах, имеются гидроксильные и карбоксильные группы в заметной концентрации, которые в результате термообработки образуют существенно больше ковалентных связей. Наконец, аминогруппы, привитые на поверхность УНТ, легко раскрывают эпоксидные циклы в ходе процесса отверждения.

Сравнение физико- и термомеханических свойств эпоксинанокмозитов

Нанокмозит	Температура стеклования, °С	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
В исходном состоянии	170,15	2,0	72,6	5,4
Модифицированный:				
0,5% УНТ	164,64	2,3	71,5	4,6
0,5% афУНТ*	158,86	2,5	88,5	7,5

* Углеродные нанотрубки, функционализированные аминогруппами.

Отсутствие ковалентного присоединения олигомера к нефункционализированным УНТ при использовании для диспергирования нанотрубок способов, не включающих предварительную операцию ультразвукового диспергирования и термообработку в олигомере или его растворе, объясняет меньшую эффективность модификации эпоксидных смол при использовании трехвалкового смесителя и шаровой мельницы [22–24]. Повышения физико-механических характеристик эпоксинанокмозита при таком способе диспергирования удается достигнуть лишь при использовании УНТ, функционализированных аминогруппами.

На основании ряда экспериментальных результатов, полученных авторами, и анализа результатов, представленных в литературе, показано, что наряду с армирующим действием углеродные нанотрубки способны влиять на изменение физико-механических характеристик благодаря участию в процессе отверждения олигомера и формированию структуры полимерной матрицы. Так как это влияние связано с наличием функциональных групп на поверхности УНТ, то возможный путь увеличения эффективности модификации эпоксидных связующих связан с изучением влияния и оптимизацией состава и количества функциональных групп.

При разработке промышленных технологий модификации эпоксидных связующих УНТ в качестве параметров входного контроля (наряду с геометрическими размерами) должна быть использована характеристика качественного и количественного состава функциональных групп на поверхности УНТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И.* Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. № 79 (11). С. 1027–1063.
2. *Du J.-H., Bai J., Cheng Y.-M.* The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites // *Express Polymer Letters*. 2007. V. 1. № 5. P. 253–273.
3. *Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R.* Cure Kinetics of Carbon Nanotube Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry // *J. of Polymer Science. Part B*. 2007. V. 42. P. 3701–3712.
4. *Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M.* Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // *Carbon*. 2004. № 42. P. 323–329.
5. *Visco A., Calabrese L., Milone C.* Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBA Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotubes // *J. of reinforced plastics and composites*. 2009. V. 28. № 8. P. 937–949.
6. *Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С.* Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 31–37.
7. *Liao Y.-H., Marietta-Tondin O., Liang Z., Zhang C., Wang B.* Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites // *Materials Science and Engineering*. 2004. A 385. P. 175–181.
8. *Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.-Y., Ingram J., Jeelani S.* Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube // *Express Polymer Letters*. 2008. V. 2. № 1. P. 40–48.
9. *Hernandez-Pereza A., Avilesa F., May-Pata A., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P.J., Bartolo-Perez P.* Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes // *Composites Science and Technology*. 2008. № 68. P. 1422–1431.
10. *Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R.* Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy nanocomposites // *Composites. Part A* 39. 2008. P. 1876–1883.
11. *Geng Y., Liu M.Y., Li J., Shi X.M., Kim J.K.* Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites // *Composites*. 2008. Part A. № 39. P. 1876–1883.
12. *Акатенков Р.В., Алдошин С.М., Алексакин В.Н., Аношкин И.В., Антюфеева Н.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Деев И.С., Кондрашов С.В., Перепелицина Е.О., Раков Э.Г.* Влияние малых добавок тонких многослойных углеродных нанотрубок на структуру и свойства стеклообразных полимеров // *ДАН*. 2010. Т. 441. № 6. С. 767–771.
13. *Акатенков Р.В., Алексакин В.Н., Аношкин И.В., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Раков Э.Г.* Влияние малых добавок функционализированных многослойных углеродных нанотрубок на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композитов / В сб.: II Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 09». М., 2009.
14. *Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R.* Pseudoreinforcement Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes in Epoxy Matrix Composites // *J. of Applied Polymer Science*. 2006. V. 102. P. 3664–3672.
15. *Wang S., Liang Z., Liu T., Wang B., Zhang C.* Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites // *Nanotechnology*. 2006. № 17. P. 1551–1557.

16. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2007. № 67. P. 3041–3050.

17. Zhou T., Wang X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/diglycidyl ether of bisphenol A/2-ethyl-4-methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/EMI-2,4) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs // *Polym. Int.* 2009. № 58. P. 445–452.

18. Акатенков Р.В., Алексахин В.М., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // *Деформация и разрушение материалов*. 2011. № 11. С. 35–40.

19. Акатенков Р.В., Алдошин С.М., Алексахин В.Н., Аношкин И.В., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В. Повышение свойств эпоксидных полимеров малыми добавками функционализированных углеродных наночастиц / В сб. докл.: Международный форум по нанотехнологиям. М. 2008. С. 138.

20. Hernandez-Pereza A., Avilesa F., May-Pata A., Valadez-Gonzaleza A., Herrera-Francoa P.J., Bartolo-Perez P. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes // *Composites Science and Technology*. 2008. № 68. P. 1422–1431.

21. Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C. Covalent Addition of Diethyl Itoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application // *Polymer composites*. 2009. DOI 10.1002/pc.20654.

22. Stivastava V.K. Enhancement of elastic modulus of epoxy resin with carbon nanotube // *World J. of Nano Science and Engeneering*. 2011. 1 DOI 10.4236/wjnse, 2011.11001.

23. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Composites Science and Technology*. 2005. V. 65. P. 2300–2313.

24. Gojnya F.H., Wichmanna M.H.G., Kopkeb U., Fiedlera B., Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content // *Composites Science and Technology*. 2004. V. 64. P. 2363–2373.

См.С. СОЛНЦЕВ, В.А. РОЗЕНЕНКОВА,
Н.А. МИРОНОВА

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Трещиностойкие (квизипластичные)
керамические нанокмполиты и жаровые трубы из них*

Градиент роста температуры газа в «горячей» части авиационных двигателей намного опережает повышение предельной температуры эксплуатации используемых материалов. Работоспособность деталей «горячей» части двигателей в настоящее время обеспечивается преимущественно применением интенсивного охлаждения, что приводит к удорожанию двигателей. Использование новых материалов позволит отказаться от охлаждения или заметно снизить необходимое на охлаждение количество воздуха. Одним из направлений в поиске материалов