

*Р.В. Акатенков, В.М. Алексахин, И.В. Аношкин, А.Н. Бабин,
В.А. Богатов, В.П. Грачев, С.В. Кондрашов, В.Т. Минаков, Э.Г. Раков*

КРИТЕРИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУНКЦИАЛИЗОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Исследовано влияние малых концентраций функционализированных углеродных нанотрубок (фт-МУНТ) на изменение физико-механических и термомеханических свойств эпоксидных смол. На основании анализа различных композиций установлено, что при модификации эпоксидных матриц функционализированными нанотрубками параметр v_f/v_x (количество узлов физической сетки зацепления/ количество узлов химических сшивок) не зависит от состава модифицируемой композиции и концентрации модификатора, а определяется лишь типом фт-МУНТ и режимом их модификации. При этом величина эффекта модификации определяется тем, насколько баланс между количеством физических и химических сшивок в модифицированной матрице близок к оптимальному для реализации максимального значения прочности каждой конкретной композиции.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, углеродные нанотрубки.

Углеродные нанотрубки (УНТ) рассматриваются как перспективный наполнитель полимерных материалов уже более 10 лет [1], однако заметного по масштабу промышленного их применения так и не достигнуто. Судя по опубликованным работам, использование УНТ для улучшения служебных свойств композиционных материалов основывается на реализации собственных рекордных механических свойств УНТ, в результате чего ожидается пропорциональное влияние УНТ на свойства конечного композита [2–5].

В подавляющем большинстве известных работ заметные положительные изменения от добавления нанотрубок достигаются при концентрациях наполнителя порядка нескольких процентов [6]. Отмечается, что количество УНТ порядка 1–5% (по массе) оказывает сильное влияние на механические свойства и температуру стеклования композита, значительно увеличивает его электро- и теплопроводность, повышает термостабильность, а также улучшает трибологические свойства. Введение 1% (по массе) однослойных УНТ повышает теплопроводность эпоксидной смолы на 125% при комнатной температуре [7].

Масштабного влияния УНТ на полимерную матрицу и полного раскрытия потенциальных свойств нанотрубок можно добиться только при условии равномерного распределения их по матрице полимера и при обеспечении оптимальной прочности связи полимер–УНТ. Анализ литературных данных [8] и опыт работы приводят к пониманию необходимости применения химического модифицирования внешней поверхности УНТ. Однослойные УНТ, на которые возлагали большие надежды в начале работ по композитам с нанотрубками [9], оказываются в этом случае неприменимыми из-за потери устойчивости основного углеродного каркаса и образования большого количества дефектов при применении производительных методов химического модифицирования. Особую роль приобретают двухслойные УНТ, лишенные указанных недостатков вследствие сохранения внутреннего слоя. В работе [8] показано, что для существенного (на 45%) повышения трещиностойкости эпоксидной смолы необходимо вводить 0,3% (по массе) двухслойных УНТ.

В работах [10,11] показано, что существенного изменения физико-механических характеристик полимерной матрицы можно добиться путем введения функционализированных углеродных нанотрубок (фт-УНТ) в количествах 0,03–0,06%. Понятно, что при столь малых концентрациях УНТ увеличение механических свойств уже не может быть объяснено аддитивностью свойств нанокompозита.

В данной работе исследовано влияние такого типа структурирования на физико-механические характеристики эпоксидных матриц.

Исходные материалы, методика приготовления нанокompозитов, методы исследования

В работе использовали УНТ фирмы «Гранат», полученные каталитическим пиролизом CH_4 в присутствии H_2 при 940–960°C. Первичный продукт отмывали от катализатора горячей концентрированной HCl , промывали дистиллированной водой и сушили. Параметры тонких функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (фт-МУНТ) регулировали составом катализатора.

По данным ПЭМ исследования, трубки фт-МУНТ-2 имеют 1–3 слоя, а трубки фт-МУНТ-5: 2–5 атомных слоев. Величина их удельной поверхности составляет соответственно 700–900 $\text{m}^2/\text{г}$ и 600–700 $\text{m}^2/\text{г}$. По данным элементного анализа, фт-МУНТ содержали не менее 93% (по массе) углерода и 3–7% (по массе) Co , заключенного во внутреннюю полость.

В исследованиях также использовали трубки фирмы «Вауег», которые имеют диаметр 15–35 нм. Величина их удельной поверхности составляет 150–250 $\text{m}^2/\text{г}$.

Для функционализации, УНТ обрабатывали смесью HNO_3 (68% по массе) и H_2SO_4 (98% по массе), взятых в объемном отношении 1:3. Выход функционализированных трубок составил 50–60%. По данным ИК-спектроскопии, фт-МУНТ содержат гидроксильные группы.

Получение нанокompозитов на основе эпоксидных смол с фт-МУНТ проводили следующим образом: эпоксидную композицию с отвердителем диаминодифенилсульфоном (ДАДФС), в стехиометрическом соотношении, растворяли в растворе ацетона (50% по массе), диспергировали в течение 60 мин с помощью диспергатора IKA ULTRA-TURRAX T-25, а затем смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 40 мин. Ацетон удаляли вакуумированием при температуре 100°C в течение 1 ч. Нанокompозиты отверждали по режимам, которые обеспечивают степень конверсии не меньше 96–98%.

Термомеханические характеристики образцов связующего определяли методом ТМА на модуле SDTA-840 на приборе фирмы «Metler Toledo». Исследования проводили в динамических условиях со скоростью нагрева 5°C/мин при воздействии сжимающей переменной нагрузки от 0,1 до 0,3 Н с частотой 1 Гц.

Определяли следующие физико-механические характеристики эпоксидной полимерной матрицы:

- ударную вязкость (по ГОСТ 4647–80);
- прочность при растяжении (по ГОСТ 11262–80).

Начальная стадия полимеризации эпоксидной системы, а также контроль равномерности диспергирования фт-МУНТ по объему изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 100С.

Экспериментальные результаты

В табл. 1 приведены составы, конкретные режимы отверждения композитов, их прочность и удлинение в условиях растяжения.

В качестве параметров, характеризующих структуру полимерной матрицы, выбраны T_c – температура стеклования и $v_{\text{ф}}/v_x$ – отношение количества узлов физической

сетки зацепления к количеству узлов химических сшивок. Так как величина динамического модуля упругости сжатия при $T < T_c$ определяется как «физическими», так и «химическими» сшивками, а в области высокоэластического состояния «работают» лишь узлы химических сшивок, то величину v_ϕ/v_x можно вычислить по формуле:

$$v_\phi/v_x = E_{T=25^\circ\text{C}}/E_{v,3} - 1,$$

где $E_{T=25^\circ\text{C}}$ и $E_{v,3}$ – значения динамического модуля упругости сжатия при 25°C и при температуре, превышающей T_c .

Таблица 1

Изменение термо- и физикомеханических свойств эпоксидных композиций, модифицированных функционализированными нанотрубками (фт-МУНТ)

Условный номер композиции	Состав композиции	Режим отверждения	Свойства композиций								Модификатор** (концентрация, %)
			без модификации				модифицированной				
			σ , МПа	ε , %	T_c , °C	v_ϕ/v_x	σ , МПа	ε , %	T_c , °C	v_ϕ/v_x	
1	ЭД-22, ДАДФС	120°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	92	4,8	190	0,38	95	5,1	185	0,57	фт-МУНТ-2 (0,05)
2	ЭД-22(0,9), ДЭГ-1(0,1), ДАДФС	120°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	97	6,4	176	0,48	84	4,1	172	0,5	фт-МУНТ-2 (0,05)
		120°C, 1 ч + + 150°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	96	6,1	179	0,59	96	6,1	176	0,58	фт-МУНТ-2 (0,05)
3	УП-637(85), УП-610(15), ДАДФС	120°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	–	–	–	–	117	5,1	160	0,6	фт-МУНТ-2 (0,05)
4	ЭД-22, ЭХД, ДАДФС + + избыток отвердителя (20%)	120°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	75	3,0	200	0,32	90	4,2	197	0,56	фт-МУНТ-2 (0,05)
5	DER-330*, ДАДФС	120°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	–	–	–	–	94	6,2	199	0,36	фт-МУНТ-5 (0,05)
		120°C, 1 ч + + 150°C, 1 ч + + 180°C, 4 ч	94	5,16	194	0,35	100	5,7	192	0,36	фт-МУНТ-5 (0,05)
		То же	–	–	–	–	95	5,7	198	0,36	фт-МУНТ-5 (0,1)
		–«–	–	–	–	–	88	5,1	190	0,37	фт-МУНТ-5 (0,5)
6	DER-330*(65), ЭХД(35), ДАДФС	120°C, 1 ч + + 150°C, 1 ч + + 180°C 4 ч	81	3,5	208	0,2	88	4	202	0,21	фт-МУНТ «Bayer»
		120°C, 1 ч + + 150°C, 1 ч + + 170°C, 4 ч	81	3,2	196	0,21	96	4,4	190	0,19	фт-МУНТ «Bayer»

* Массовая доля эпоксидных групп DER-330: 23,5%.

** Условные обозначения «2», «5» и «Bayer» – тип нанотрубок.

В рамках представлений, развитых на примере (мет)акриловых сетчатых полимеров в монографии [12], роль физических узлов сетки зацепления сводится к более равномерному перераспределению внешней нагрузки между узлами поперечных химических сшивок, которые обеспечивают прочностные характеристики полимера. Прочность материала, в зависимости от параметра v_ϕ/v_x , имеет экстремальный характер. При

увеличении числа поперечных сшивок прочность растет и достигает максимума. Дальнейший рост числа химических сшивок приводит к «замораживанию» релаксационных процессов и, как следствие, к резкому падению прочности.

Таким образом, изменение параметра v_f/v_x позволяет сместить баланс между количеством физических и химических сшивок, достигнутый в результате модификации эпоксидной матрицы фт-МУНТ.

Приведенные данные свидетельствуют, что в случае полного отверждения полимерной матрицы температура стеклования нанокompозита (по сравнению с характеристиками исходных образцов) незначительно уменьшается или остается неизменной. Величина динамического модуля упругости сжатия уменьшается на 5–10%.

При модификации эпоксидных матриц функционализированными нанотрубками параметр v_f/v_x не зависит от состава модифицируемой композиции и концентрации модификатора, а определяется лишь типом фт-МУНТ и режимом их модификации.

При этом величина эффекта модификации определяется тем, насколько баланс между количеством физических и химических сшивок в модифицированной матрице близок к оптимальному для реализации максимального значения прочности каждой конкретной композиции.

Так, увеличение параметра v_f/v_x с 0,32–0,38 (композиции №1 и №4 – см. табл. 1) до 0,56–0,57 приводит к увеличению прочности и удлинения на 5–15%. В случае когда величины баланса между физическими и химическими узлами для модифицированных и исходных композиций близки (композиции №2 и №5 – см. табл. 1), модификация не приводит к изменению физико-механических свойств. Для композиции №6 (см. табл. 1) модификация приводит к уменьшению количества химических узлов (температура стеклования снижается на 6–7°C), что при практически равном балансе химических и физических узлов обеспечивает повышение прочности и удлинения на 15 и 20% соответственно. Наряду с повышением прочности и удлинения в модифицированных композициях наблюдается повышение ударной вязкости разрушения до 30%. Повышение прочности достигается благодаря увеличению деформации при практически равном модуле упругости.

Необходимо отметить, что существенное изменение свойств наблюдается при малых (0,05%) концентрациях углеродных нанотрубок.

В табл. 2 приведены результаты модификации композиции DER-330/ДАДФС функционализированными нанотрубками с различной удельной поверхностью $S_{уд}$ (массовая доля эпоксидных групп DER-330: 20%).

Таблица 2

**Модификации композиции DER-330/ДАДФС
различными типами функционализированных нанотрубок**

Параметр	Значения параметров для композиции			
	исходной (без модифицирования)	с модификаторами*		
		фт-МУНТ-2	фт-МУНТ-5	фт-МУНТ «Bayer»
$S_{уд}, м^2/г$	–	850	500	250
v_f/v_x	0,39	0,57	0,37	0,17
$T_c, °C$	193	193	192	192
$\sigma, МПа$	76	89	77	78
$\varepsilon, \%$	3,7	5,1	3,8	3,9

* Обозначения «2», «5» и «Bayer» (см. табл. 1) – тип нанотрубки.

На основании представленных данных можно сделать предположение о возможной корреляции сдвига баланса между физическими и химическими узлами в сто-

рону увеличения количества физических узлов сетки зацепления с увеличением удельной поверхности модифицирующих фт-МУНТ.

Обсуждение экспериментальных результатов

Как следует из представленных результатов, изменение физико-механических параметров связано с изменением баланса между количеством физических и химических сшивок в эпоксидной матрице. При этом величина отношения количества физических и химических узлов коррелирует с величиной удельной поверхности углеродных нанотрубок, использованных для модификации.

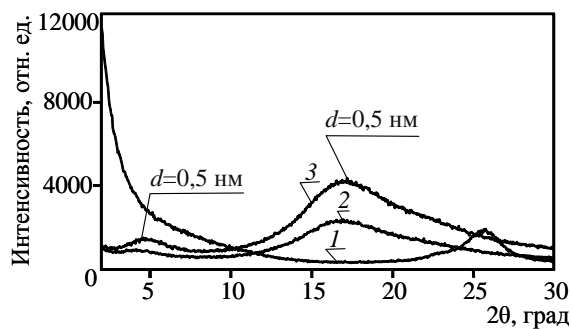


Рис. 1. Дифрактограммы рентгеновского излучения образцов функционализированных углеродных нанотрубок (1), исходной (2) и модифицированных фт-МУНТ (3) полимерных матриц ЭД-22/ДАДФС (d – характеристический размер ячейки)

Возможный механизм наблюдаемых явлений связан с изменением структуры полимерной матрицы вблизи поверхности углеродной нанотрубки.

На существенное изменение структуры модифицированных углеродными нанотрубками образцов указывает изменение формы дифракционных кривых рентгеновского излучения в области малых углов (рис. 1). Анализ кривых показывает, что введение в полимерную матрицу фт-МУНТ приводит к смещению дифракционного *галло* в области характеристических размеров порядка 1,8 нм, что, вероятно, свидетельствует об изменении надмолекулярной структуры модифицированного полимера.

На рис. 2 приведены ПЭМ микрофотографии начальной стадии полимеризации эпоксидной смолы в присутствии нанотрубок. Видно, что отвержденная композиция локализована вдоль поверхности фт-МУНТ в виде плотных образований неправильной формы.

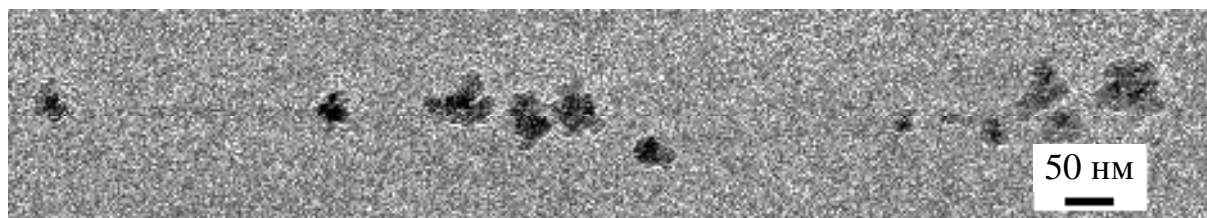


Рис. 2. Микрофотография зародышей эпоксидной матрицы на фт-МУНТ

В классических работах [13, 14] показано, что на границе раздела полимерная матрица–наполнитель и в пограничном слое, толщина которого может достигать до нескольких микрометров, происходит существенное изменение структуры полимера. При введении углеродных нанотрубок, которые обладают высокой (до 1000 м²/г) удельной поверхностью, следует ожидать, что уже при малых концентрациях (<0,1% по массе) наполнителя весь объем полимерной матрицы перейдет в состояние граничного слоя, а свойства матрицы существенным образом изменятся.

Расчет показывает, что при концентрации 0,05% (по массе) УНТ со средним диаметром 4 нм для полного заполнения объема структурированным полимером достаточно образование на УНТ оболочки диаметром всего около 220 нм (рис. 3), что согласуется с результатами ПЭМ-анализа.

Таким образом, в результате работы показано, что при выборе режима, обеспечивающего полное отверждение эпоксидной матрицы, введение в матрицу фт-МУНТ приво-

дит к изменению соотношения количества физических и химических узлов полимерной сетки (v_f/v_x), определяющего, при прочих равных условиях, прочность сшитых полимеров.

Величина v_f/v_x зависит от типа фт-МУНТ, используемого для модификации матрицы. Введение 0,06% (по массе) фт-МУНТ с удельной поверхностью 800–900 м²/г в промышленный состав ЭХД/ЭД-22/ДАДФС приводит к воспроизводимому увеличению прочности при разрыве на 20%, удлинения и ударной вязкости – на 30%. Эффект модификации эпоксидных смол фт-МУНТ сопоставим с увеличением свойств от применения существенно больших количеств немодифицированных нанотрубок (1–2% по массе).

Вероятная причина значительного улучшения свойств связана с изменением структуры эпоксидной матрицы вблизи поверхности фт-МУНТ, что подтверждается СЭМ и ПЭМ исследованиями, а большое значение удельной поверхности и химическая совместимость с матрицей делают возможным и экономически эффективным применение низких концентраций фт-МУНТ для упрочнения промышленных эпоксидных композиций.

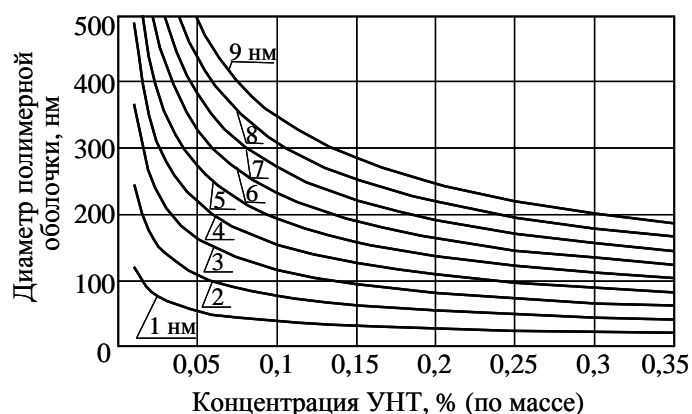


Рис. 3. Расчетная зависимость диаметра полимерной оболочки УНТ, необходимой для полного заполнения объема композита, от концентрации и диаметра УНТ (1÷9 нм)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ajayan P.M., Tour J.M. Nature. 2007. V. 447. P. 1066–1068.
2. Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H.T., Chou T.-W., Itkis M.E., Haddon R.C. //Langmuir. 2007. V. 23. P. 3970–3974.
3. Chen H., Jacobs O., Wu W., Rüdiger G., Schädel B. // Polymer Testing. 2007. V. 26. №3. P. 351–360.
4. Tseng C.-H., Wang C.-C., Chen C.-Y. //Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 308–315.
5. Zhu R., Pan E., Roy A.K. //Mat. Sci. Engin. 2007. V. A 447. P. 51–57.
6. Du F., Winey K.I. Nanotubes in multifunctional polymer nanocomposites. In: Nanomaterials Handbook. Ed. by Yu. Gogotsi. CRC. Taylor & Francis. Boca Raton. London, New York. 2006. P. 565–583.
7. Biercuk M.J., Laguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T., Fisher J.E. //Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. №15. P. 2767–2769.
8. Fiedler B., Gojny F., Wichmann M., Nolte M. and Schulte K. 2006. //Composites Sci. Tech. 2006. V. 66. P. 3115–3125.
9. Thosterson E.T., Ren Z. T.-W. //Chou Composites Sci. Tech. 2001. V. 61. P. 1899–1912.
10. Moniruzzman M., Romero N., Du F., Winey K.I. Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. //Polymer. 2006. V. 47. №1. P. 293–298.
11. Xie L., Xu F., Lu H., Yang Y. Macromolecules. 2007. V. 40. №9. P. 8672–8675.
12. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия. 1995. 275 с.
13. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка. 1980. 257 с.
14. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия. 1979. 440 с.