

ЗАХАРЫЧЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и Федеральном государственном унитарном предприятии «Федеральный научно-производственный центр Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова»

Научный руководитель: Семчиков Юрий Денисович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Ширшин Константин Викторович
доктор химических наук, ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск

Троицкий Борис Борисович
доктор химических наук, ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», г. Нижний Новгород

Ведущая организация: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, г. Москва

Защита состоится «___» мая 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «___» апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полимерные материалы применяются в самых разных отраслях народного хозяйства. Однако с развитием науки и техники к ним предъявляются все более высокие требования, которым индивидуальные полимеры уже не удовлетворяют. Существенно улучшить эксплуатационные свойства полимеров позволяет создание на их основе полимерных композиционных материалов. Одним из перспективных направлений исследований в области композиционных материалов является создание полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). С момента открытия УНТ Инжиром в 1991 году количество исследований в данной области постоянно увеличивается. Уникальная структура УНТ обеспечивает им рекордные значения прочности при малом удельном весе, а также электропроводность в осевом направлении. Такие свойства УНТ с учетом того, что их диаметр составляет всего несколько нанометров, а длина – от единиц до сотен микрон, обуславливают возможность создания композиционных материалов с высокими значениями прочности, электропроводности, расширенным интервалом рабочих температур и некоторыми специальными свойствами, в частности радиопоглощающими.

Создание таких материалов является сложной задачей, что связано с рядом проблем, возникающих при введении нанотрубок в полимерную матрицу. Для достижения максимальной эффективности от использования УНТ, как правило, необходимо их равномерное распределение в объеме полимера, а также высокая адгезия полимерной матрицы к поверхности нанотрубок. Однако вследствие большой удельной поверхности (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) УНТ склонны к образованию агломератов, т.е. к неравномерному распределению в полимере, а графеновая поверхность нанотрубки может образовывать лишь слабые Ван-дер-Ваальсовы связи с полимерной матрицей, поэтому высокая адгезия полимера к УНТ, как правило, не характерна.

Наиболее перспективным путем для решения указанных выше проблем является функционализация УНТ – химические превращения, ведущие к

образованию активных функциональных групп на поверхности нанотрубок. Функциональные группы на поверхности УНТ способны образовывать ковалентные связи с макромолекулами, что обеспечивает их равномерное распределение в объеме полимера и высокую адгезию последнего к нанотрубкам. В большинстве работ при исследовании свойств композитов используются УНТ, функционализированные по какой-либо определенной методике. Однако зависимости свойств полимерных композиционных материалов от условий функционализации УНТ, в частности её продолжительности, систематически не рассматривались, хотя изменение этих условий может значительно влиять на характеристики композитов. Таким образом, исследование свойств УНТ и композитов на их основе в зависимости от условий функционализации и поиск оптимальных параметров этого процесса является актуальной задачей.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы является исследование свойств полимерных композиционных материалов с углеродными нанотрубками в зависимости от продолжительности их функционализации.

В рамках поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- разработка оптимального способа введения функционализированных УНТ (**ф-УНТ**) в эпоксидную матрицу;
- доказательство химического взаимодействия ф-УНТ с полимером;
- изучение физико-механических, электрофизических, радиопоглощающих свойств, тепло- и термостойкости эпоксидных композитов в зависимости от времени функционализации и содержания УНТ;
- исследование изменений строения, химического состава и поверхностных свойств УНТ в зависимости от времени функционализации.

Научная новизна.

1. Впервые проведены комплексные систематические исследования ряда свойств (физико-механических, электрофизических, радиопоглощающих, тепло- и термостойкости) эпоксидных композиционных материалов с ф-УНТ в зависимости от продолжительности их функционализации.

2. Впервые исследованы радиопоглощающие свойства полимерных композитов с различными углеродными наполнителями (в том числе исходными и функционализированными УНТ) в частотном диапазоне 52 – 73 ГГц.

3. Впервые установлено, что физико-механические и радиопоглощающие свойства полимерных композитов с ф-УНТ экстремально зависят от продолжительности их функционализации.

4. На основе комплексных систематических исследований строения, состава и поверхностных свойств УНТ в зависимости от продолжительности их функционализации объяснены закономерности различных свойств полимерных композиционных материалов.

Теоретическая и практическая ценность полученных результатов.

1. Разработана методология синтеза ф-УНТ с контролируемым содержанием карбоксильных групп, длиной и степенью разрушения внешних слоев для целенаправленного улучшения свойств полимерных композиционных материалов.

2. Разработаны полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы и ф-УНТ с прочностью более чем в 2 раза и модулем упругости более чем в 3 раза превосходящими аналогичные показатели полимерной матрицы без наполнителя.

3. Разработаны композиционные материалы с относительно низким удельным объемным сопротивлением на уровне 1000 Ом·см, пригодные для изготовления изделий с хорошими антистатическими свойствами, клеевых композиций с эффектом рассеивания статического заряда (например, для радиационнстойких микроузлов), полимерных проводников импульсного сигнала для систем информационной безопасности, низкотемпературных нагревательных элементов.

4. Разработаны радиопоглощающие материалы на основе эпоксидного связующего и ф-УНТ, обладающие аналогичными поглощающими и отражающими характеристиками при толщинах в 25–35 раз меньше по

сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей (технический углерод и графит) и в 1.5 – 2.0 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных (исходных) УНТ. Такие композиты при аналогичных толщинах и величине ослабления характеризуются коэффициентом отражения в 4.5–5.5 раз ниже по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей и в 1.1 – 1.4 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных УНТ.

5. Результаты работ в части исследований радиопоглощающих свойств полимерных материалов с нанотрубками приняты к внедрению в Научно-исследовательском институте измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (Нижний Новгород).

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объекты исследования. Объектами исследования в данной работе являются ф-УНТ и полимерные эпоксидные композиты на их основе.

Методология и методы исследования. Для исследования ф-УНТ и полимерных композитов на их основе использовали такие физико-химические методы исследований, как ИК-, УФ- и оптическая спектроскопия, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, синхронный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, малоугловая рентгенография, потенциометрическое титрование, измерение физико-механических свойств при растяжении, удельного объемного электрического сопротивления при постоянном токе, коэффициента стоячей волны по напряжению и др.

Степень достоверности результатов. Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается тем, что в ходе выполнения диссертационной работы использован целый ряд различных современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на Международной молодёжной научной школе (Москва, 2012), V и VII молодежных научно-технических конференциях молодых специалистов

Росатома (Нижний Новгород, 2010 и 2012), 15-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 2012), 17-й Нижегородской сессии молодых ученых (Арзамас, 2012), Всероссийской научной молодежной школе-конференции (Омск, 2010), Конференции молодых ученых (Саратов, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 7 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления результатов. Большая часть представленных в диссертации экспериментальных данных получена автором самостоятельно.

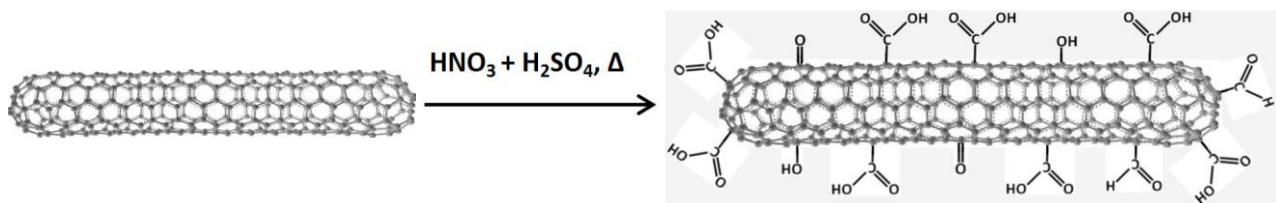
Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, 3 главы (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждения), заключение, выводы, список библиографии и приложение. Диссертация содержит 145 страниц машинописного текста, включает 62 рисунка, в том числе 12 в приложении, и 12 таблиц. Список цитированной литературы включает 200 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа соответствует пунктам 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов» и 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

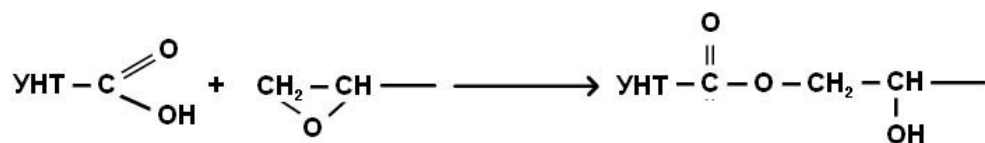
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ГЛАВЕ 1 приведен литературный обзор, в котором обобщены и проанализированы основные литературные данные по физико-механическим, электрофизическим, радиопоглощающим свойствам, тепло- и термостойкости полимерных композитов на основе эпоксидных связующих и УНТ. Особое внимание уделено анализу литературных данных по влиянию функционализации УНТ на свойства полимерных композиционных материалов с нанотрубками, а также теоретическим предпосылкам данного влияния. Кроме того, сделан обзор основных методов функционализации УНТ. Особое внимание уделено способу обработки нанотрубок в смеси серной и азотной кислот, а также взаимодействию УНТ, функционализированных таким образом, с полимером.

Основной целью функционализации является образование на поверхности УНТ функциональных групп по схеме:



При функционализации в смеси серной и азотной кислот на поверхности УНТ образуются различные функциональные группы, но преимущественно карбоксильные. За счет карбоксильных групп УНТ теоретически должны взаимодействовать с эпоксидной смолой по реакции:



В ГЛАВЕ 2 приведено описание методик функционализации УНТ и приготовления образцов полимерных композитов, а также методов исследований.

В данной работе для функционализации использовали многослойные УНТ марки «Таунит-М» со средними длиной и диаметром около 2 мкм и 20 нм,

соответственно. Функционализацию УНТ проводили в смеси концентрированных серной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1 по объёму¹. На 1 г УНТ брали 50 мл кислотной смеси. Функционализацию проводили при 90°C и постоянном перемешивании. В процессе функционализации отбирали пробы УНТ через 0.5, 2, 7 и 15 часов. УНТ отмывали путем многократного центрифугирования.

Технология приготовления композитов включала стадии ультразвукового диспергирования УНТ (и, в некоторых случаях, других углеродных наполнителей) в ацетоне, диспергирования полученной смеси с эпоксидной смолой, выпаривания ацетона, термообработки и отверждения полученной композиции стандартным аминным отвердителем.

Строение и состав ф-УНТ исследовали методами ИК-спектроскопии (Infracum FT-801), электронной микроскопии (TESCAN VEGA II), синхронного термического анализа (NETSZCH STA 449 F1 Jupiter) с исследованием продуктов газовой выделенной методами ИК-спектроскопии (TG-FTIR TENSOR 27) и масс-спектрометрии (QMS 403 C Aeolos), дифференциальной сканирующей калориметрии (NETSZCH STA 449 F1), рентгенофазового анализа (XRD-6000 Shimadzu), малоугловой рентгенографии (KPM-1). В водных дисперсиях ф-УНТ исследовались методами электрофореза, фотоколориметрии (UV-1650 pc Shimadzu), потенциометрического титрования (pH410 Аквилон, ЭСК-10601/7).

Композиции на основе эпоксидного связующего и ф-УНТ исследовали методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, титрования, дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того у полученных композитов измеряли физико-механические свойства при растяжении (Roell/Zwick Z005), удельное объемное электрическое сопротивление при постоянном токе (Тераомметр Е6-13А), коэффициент стоячей волны и ослабления в диапазоне 52 – 73 ГГц (P2-69).

¹ Алексашина, Е.В. Кислотная активация углеродных нанотрубок / Е.В. Алексашина, С.В. Мищенко, Н.В. Соцкая и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 101–105.

В ГЛАВЕ 3 приведены результаты и обсуждения исследований УНТ с разным временем функционализации и эпоксидных композитов на их основе.

Исследование процесса функционализации УНТ

В ходе исследования процесса функционализации УНТ с использованием различных методов, указанных выше, были получены данные о строении, составе и поверхностных свойствах нанотрубок с разным временем функционализации.

Путем статистической обработки микроснимков ф-УНТ было установлено, что их длина в процессе функционализации значительно уменьшается (рис. 1).

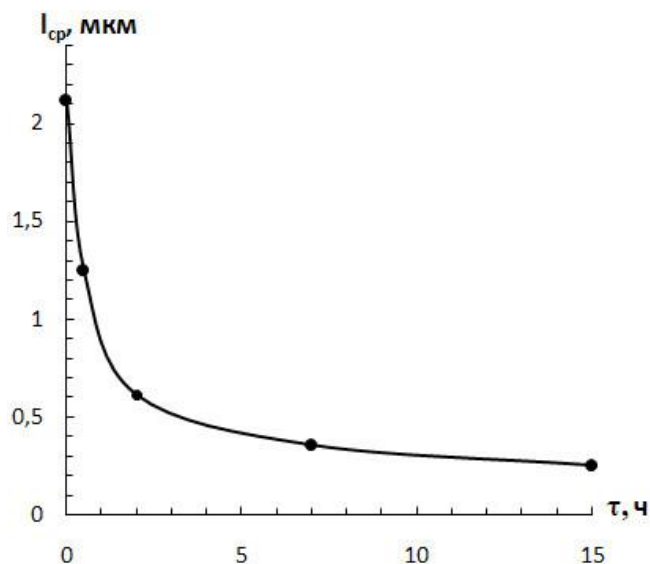


Рис. 1. Зависимость средней длины УНТ ($l_{ср}$) от времени функционализации (τ)

Образование функциональных групп на поверхности УНТ происходит с разрушением их внешних графеновых слоев. Частичное разрушение внешних слоев и одновременно сохранность внутренней части УНТ подтверждается при их исследовании методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

Пик на рентгенограмме соответствует расстоянию между графеновыми слоями в УНТ. Наличие аналогичного пика для функционализированных УНТ свидетельствует о сохранности структуры нанотрубок. Однако с увеличением времени функционализации ширина пика

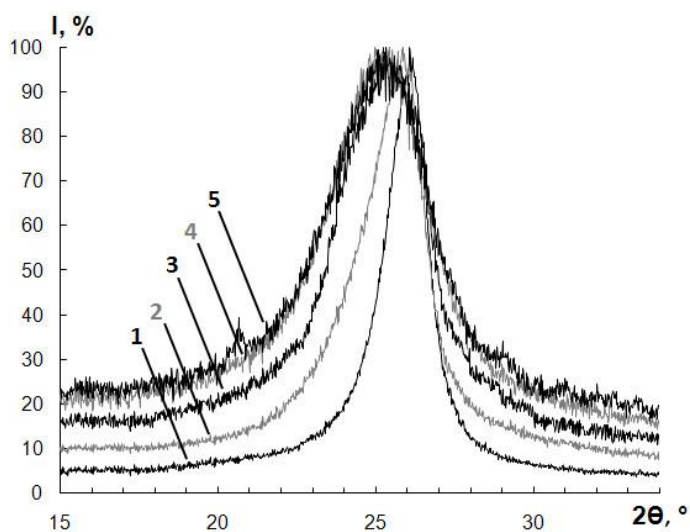


Рис. 2. Рентгенограммы УНТ с разным временем функционализации 1 – 0 ч; 2 – 0,5 ч; 3 – 2 ч; 4 – 7 ч; 5 – 15 ч

увеличивается, что объясняется увеличением доли аморфного (неструктурированного) углерода за счет разрушения внешних слоев УНТ в процессе взаимодействия со смесью кислот.

Количество разрушенных в ходе функционализации слоев УНТ рассчитывали из данных малоугловой рентгенографии (сам метод позволяет определить средний диаметр структурированной (неразрушенной) части УНТ). Расчет показывает, что при времени функционализации 0.5, 2, 7 и 15 часов количество разрушенных слоев в среднем равно 2, 4, 5 и 6, соответственно.

Образование на ф-УНТ функциональных групп качественно подтверждается данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах ф-УНТ присутствует целый ряд полос поглощения (1735, 1465, 1092, 1395, 987 см^{-1}), отсутствующих на спектрах нативных УНТ, что свидетельствует об образовании различных кислородсодержащих функциональных групп, в том числе карбоксильных.

Для более детального исследования качественного и количественного состава ф-УНТ использовали метод термогравиметрии с анализом продуктов газовой выделения на ИК- и масс-спектрометрах. Зависимость массы образцов УНТ от температуры представлена на рис. 3.

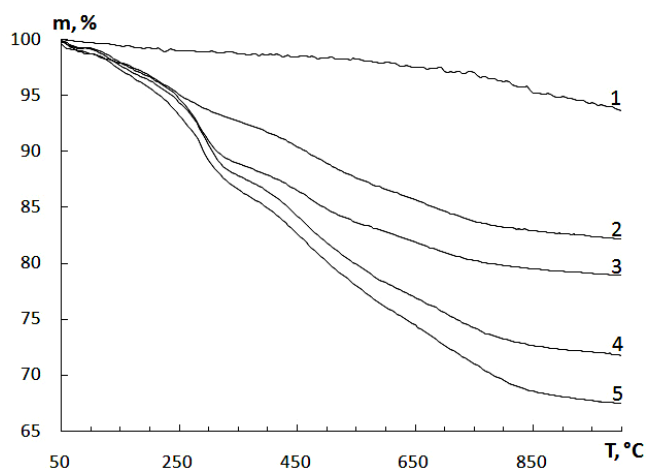


Рис. 3. Зависимость массы УНТ (m) с разной продолжительностью функционализации от температуры (T) 1 – 0 ч; 2 – 0.5 ч; 3 – 2 ч; 4 – 7 ч; 5 – 15 ч

На термограммах ф-УНТ выделяется область 230–320°C, отличающаяся ускоренным падением массы. При данных температурах наблюдается разложение карбоксильных групп в органических соединениях с выделением углекислого газа.

На ИК-спектрах продуктов газовой выделения как нативных, так и функционализированных УНТ, во всей области температур наблюдаются две

основные полосы поглощения 2415 см^{-1} и 3250 см^{-1} (рис. 4), соответствующие выделению углекислого газа и воды. На зависимости оптической плотности от температуры в полосе поглощения, соответствующей углекислому газу, наблюдается несколько пиков, свидетельствующих об интенсивном выделении CO_2 . Один из таких пиков наблюдается при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$, что подтверждает факт разложения карбоксильных групп с выделением углекислого газа.

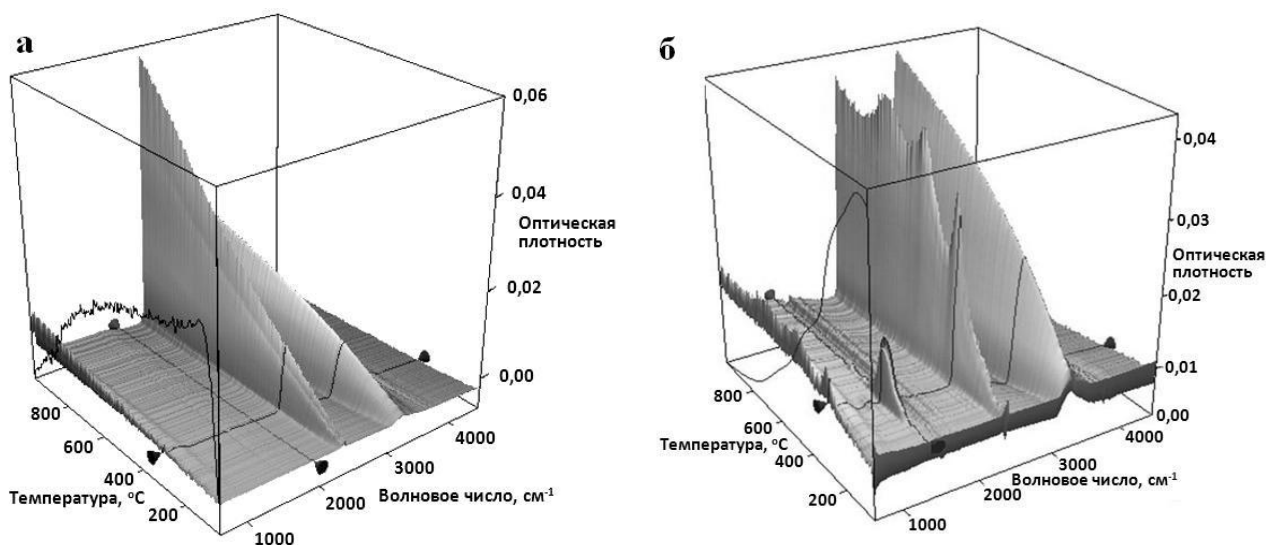


Рис. 4. Зависимость ИК-спектров продуктов газовыделения нативных (а) и функционализированных 2 часа (б) УНТ от температуры

Остальные пики в полосе поглощения, соответствующей углекислому газу, свидетельствуют о разложении других функциональных групп (карбонильных, кетонных, эфирных и др.). Данные пики, наблюдаемые при температурах $445\text{--}470^\circ\text{C}$ и $660\text{--}695^\circ\text{C}$, не сопровождаются значительным падением массы на термограмме (рис. 3), что говорит о низкой концентрации соответствующих функциональных групп на поверхности ф-УНТ, поэтому в данной работе они подробно не рассматриваются. Зависимости масс-спектров продуктов газовыделения от температуры также подтверждают выделение CO_2 при разложении карбоксильных групп. По термогравиметрическим кривым была определена масса углекислого газа, полученного за счет разложения карбоксильных групп, и рассчитана их массовая доля в ф-УНТ в зависимости от времени функционализации (рис. 5).

Наиболее интенсивно процесс прививки карбоксильных групп идет в течение первых двух часов функционализации, после чего замедляется вследствие уменьшения концентрации кислот в реакционной смеси. Таким образом, оптимальное время функционализации в выбранных условиях находится в интервале от 0 до 2 часов. Увеличение продолжительности синтеза ведет к незначительному увеличению содержания карбоксильных групп, но, при этом, к существенному разрушению структуры и укорачиванию УНТ.

Поскольку для взаимодействия с полимером наиболее важными являются поверхностные свойства нанотрубок, исследовали их в дисперсиях, полученных путем ультразвукового диспергирования ф-УНТ в воде. Такие дисперсии устойчивы продолжительное время, что подтверждается стабильностью их оптической плотности.

Некоторые свойства ф-УНТ и их водных дисперсий в зависимости от продолжительности функционализации представлены в табл. 1. Карбоксильные группы, образующиеся на УНТ в процессе функционализации, диссоциируют в водной среде, за счет чего поверхность нанотрубок становится отрицательно заряженной. С увеличением времени функционализации повышается содержание карбоксильных групп на УНТ, что способствует росту стабильности их водных дисперсий и гидрофильности поверхности.

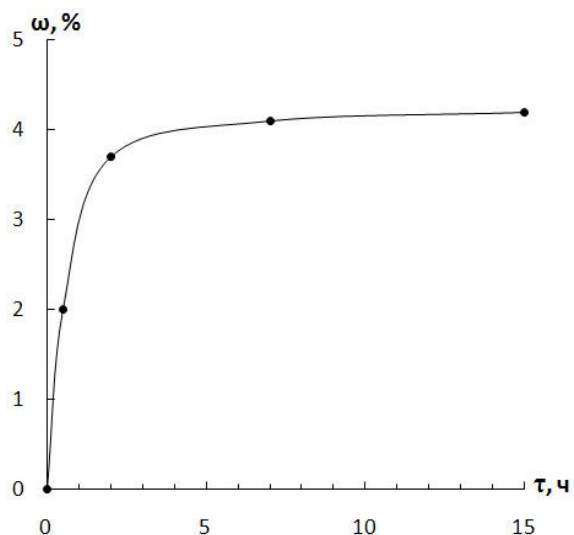


Рис. 5. Зависимость массовой доли карбоксильных групп (ω) от времени функционализации УНТ (τ)

Таблица 1

Некоторые свойства ф-УНТ и их водных дисперсий

Время функционализации, ч	Электрокинетический потенциал, мВ	Порог коагуляции для 0.01% раствора УНТ, ммоль/л	Угол смачивания пленки из УНТ водой, °
0	стремится к 0	стремится к 0	53*
0.5	-36.7	0.39	45.3
2	-52.2	0.74	38.4
7	-57.6	1.16	22.4
15	-61.7	1.39	растекание

*Значение угла смачивания для графита.

Исследование взаимодействия ф-УНТ с эпоксидной матрицей

Одним из необходимых условий равномерного распределения наполнителя в композите является его хорошая смачиваемость полимером. Для качественной оценки смачиваемости нанотрубок полимером измеряли угол смачивания пленок из ф-УНТ эпоксидной смолой. При переходе от нативных к функционализированным нанотрубкам угол смачивания резко уменьшается от 42 до ~ 15° и практически не изменяется при увеличении времени функционализации.

Для эффективного внедрения ф-УНТ в эпоксидную матрицу была разработана методика, включающая следующие стадии:

- 1) ультразвуковое диспергирование ф-УНТ в ацетоне;
- 2) введение в смесь эпоксидной смолы;
- 3) выпаривание ацетона;
- 4) выдержка при повышенной температуре, обеспечивающая реакцию карбоксильных и эпоксидных групп;
- 5) отверждение композиции аминным отвердителем.

В отличие от композиций с нативными УНТ, полученными по той же технологии, композиции с ф-УНТ не имеют включений, видимых невооруженным глазом. Микроскопическое исследование композиций с ф-УНТ также показало отсутствие агломератов. Размер включений в случае нативных УНТ составил 20 – 80 мкм, что соответствует размеру исходных агломератов в порошке УНТ.

Композиции, полученные в результате проведения операций 1–4, представляли собой студнеобразные продукты, не растворимые в ацетоне. Факт нерастворимости данных композиций свидетельствует о сшивке эпоксидной смолы с помощью ф-УНТ. Взаимодействие карбоксильных и эпоксидных групп подтверждается также сравнением ИК-спектров композиций ф-УНТ с эпоксидной смолой до и после температурной обработки. После термообработки наблюдалось уменьшение интенсивности полос поглощения 832 и 916 см⁻¹, относящихся к деформационным колебаниям эпоксидного кольца, и полосы поглощения 1248 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям эпоксидного кольца, а также появление широкой полосы поглощения в области 3100 – 3300 см⁻¹, относящейся к вновь образовавшимся гидроксильным группам.

Для количественной оценки доли прореагировавших эпоксидных групп (а значит и карбоксильных) в термообработанной композиции эпоксидной смолы и ф-УНТ использовали метод обратного титрования. В табл. 2 приведены полученные значения массовой доли эпоксидных групп в зависимости от содержания и времени функционализации УНТ.

Массовая доля эпоксидных групп в смесях смолы и ф-УНТ уменьшается как с ростом содержания нанотрубок, так и при

увеличении времени их функционализации, что свидетельствует о взаимодействии УНТ с полимерной матрицей.

Таблица 2

Массовая доля эпоксидных групп (в %) в смоле после реакции с ф-УНТ

Содержание УНТ в смеси с эпоксидной смолой, масс. %	Время функционализации, ч			
	0.5	2	7	15
0	19.67			
0.5	19.39	19.17	19.14	19.12
1	19.16	18.74	18.61	18.57
2	18.73	17.89	17.65	17.58

Исследование свойств полимерных композитов с УНТ

Химическое взаимодействие ф-УНТ с полимерной матрицей, с учетом того, что в процессе функционализации происходит существенное изменение размеров, структуры и химического состава нанотрубок, является предпосылкой значительного различия свойств полимерных композиционных

материалов в зависимости от времени функционализации УНТ. В данной работе в зависимости от содержания и времени функционализации УНТ были исследованы физико-механические, электрофизические, радиопоглощающие свойства, а также тепло- и термостойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего.

Исследования физико-механических свойств полимерных композитов включали измерения разрушающего напряжения (рис. 6а), модуля упругости (рис. 6б) и удлинения при разрыве в испытаниях на растяжение в зависимости от содержания и времени функционализации УНТ.

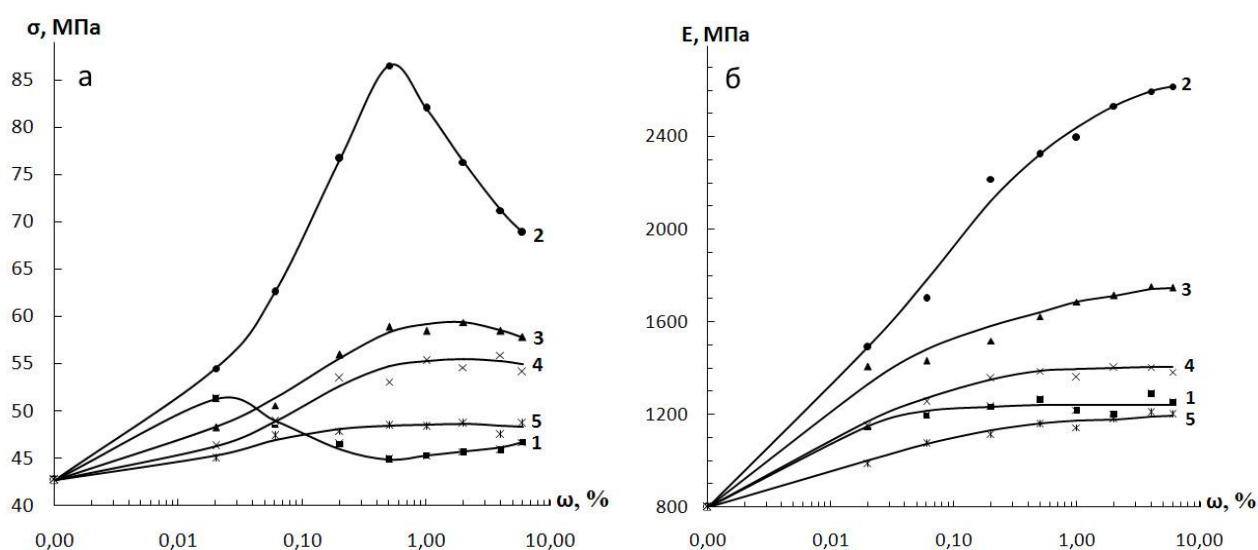


Рис. 6. Зависимости разрушающего напряжения (σ , рис. 6а) и модуля упругости (E , рис. 6б) композитов от содержания (ω) и времени функционализации УНТ
1 – 0 ч; 2 – 0.5 ч; 3 – 2 ч; 4 – 7 ч; 5 – 15 ч

Для интерпретации экспериментальных данных использовали выражения из математической модели физико-механических свойств композита с волокнистым наполнителем²:

$$\sigma_K = (\tau / D - \sigma_M) V_B + \sigma_M, \quad (1)$$

$$E_K = \left\{ \left(1 - \frac{\tau h(a \cdot l / D)}{a \cdot l / D} \right) \eta_o E_B - E_M \right\} V_B + E_M, \quad (2)$$

где σ_K , σ_M – прочность при растяжении композита и полимерной матрицы, соответственно; τ – величина межфазного взаимодействия; l – длина волокон;

² Coleman, J.N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko. // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 1624–1652

D – диаметр волокон; V_B – объёмная доля волокон в композите; E_K , E_B и E_M – модули упругости композита, волокон и полимерной матрицы, соответственно; a – поправочный коэффициент; η_o – коэффициент ориентации волокон.

Экспериментальные зависимости разрушающего напряжения от содержания наполнителя (рис. 6а) имеют экстремальный характер, причем экстремум для композитов с нативными УНТ наблюдается при существенно меньших концентрациях, чем с функционализированными нанотрубками. В случае нативных УНТ падение прочности при концентрациях более 0.02% объясняется агломерацией наночастиц и, как следствие, снижением величины межфазного взаимодействия за счет уменьшения поверхности контакта с полимерной матрицей. Кроме того, такие агломераты являются очагами развития микротрещин. В отличие от композиций с нативными нанотрубками для композитов с ф-УНТ рост прочности при растяжении наблюдается вплоть до их концентрации 0.5% (рис. 6а). Эффект упрочнения по сравнению с ненаполненным полимером для композитов с ф-УНТ достигает 102% (для УНТ функционализированных 0.5 часа), в то время как для материала с нативными нанотрубками эта величина составляет лишь 20%. Данное различие объясняется снижением склонности нанотрубок к агломерации и усилением межфазного взаимодействия между ф-УНТ и эпоксидной матрицей (выражение (1)).

Зависимости прочности от содержания УНТ (рис. 6а) различны для нанотрубок с разным временем функционализации. Наибольший эффект упрочнения наблюдается для композитов с УНТ, функционализированными 0.5 часа, а при дальнейшем увеличении времени функционализации прочность композитов снижается. Как обсуждалось ранее, во время функционализации кроме образования функциональных групп, параллельно идут побочные процессы укорачивания УНТ и отложения на них слоя аморфного углерода. Уменьшение длины УНТ согласно выражению (1) ведет к снижению прочности. Аморфный углерод на поверхности УНТ непрочно связан с их внутренними слоями, поэтому образующиеся с полимером ковалентные связи

не обеспечивают сильного межфазного взаимодействия, поскольку адгезионный отрыв происходит на границе упорядоченных слоев УНТ и аморфного углерода. Таким образом, для эффективного армирования полимера необходимо использовать УНТ с большим содержанием функциональных групп, максимальной длиной и минимальным количеством аморфного углерода. Однако поскольку для УНТ, функционализированных в смеси азотной и серной кислот, аспектное отношение обратно пропорционально содержанию функциональных групп и аморфного углерода, наилучшими свойствами будут обладать нанотрубки при некотором оптимальном времени функционализации. Таким образом, оптимальным сочетанием свойств обладают УНТ, функционализированные 0.5 часа.

В отличие от разрушающего напряжения зависимости модуля упругости от содержания УНТ для всех композитов имеют вид монотонно возрастающих кривых (рис. 6б), что качественно согласуется с выражением (2). Экстремумов, как на зависимостях разрушающего напряжения, в данном случае не наблюдается. Наибольший рост модуля упругости относительно ненаполненного полимера характерен для композитов с УНТ, функционализированными 0.5 часа, и достигает 227%, в то время как для композиций с нативными нанотрубками прирост составляет лишь 55%.

Значения относительного удлинения при разрыве обратно пропорциональны модулю упругости, что типично для наполненных жестких полимеров, поэтому не требует дополнительного обсуждения.

Таким образом, условия, в которых проводится функционализация, в частности её продолжительность, являются важнейшим фактором, определяющим в итоге прочностные свойства полимерного композиционного материала.

Исследования тепло- и термостойкости композитов включали измерение температур стеклования и деструкции методом синхронного термического анализа.

Ниже приведена сводная табл. 3 температур стеклования и деструкции в зависимости от времени функционализации и массовой доли УНТ в композите.

Температуры стеклования и деструкции монотонно уменьшаются как при увеличении времени функционализации, так и при росте содержания УНТ в композите. Очевидно, такой эффект вызван адсорбцией аминного отвердителя на поверхности УНТ, а также увеличением вязкости системы, что ведет к снижению скорости отверждения, нарушению стехиометрии реакции и, как следствие, уменьшению частоты сшивки сетчатого полимера.

Таблица 3

Температуры стеклования и деструкции эпоксидных композитов с УНТ

Время функционализации УНТ, ч	Массовая доля УНТ в композите, %	Температура стеклования, °С	Температура внутри-молекулярной деструкции, °С	Температура общей деструкции, °С
0	0	71	321	353
0	2	65	318	345
0.5	0.06	68	320	348
0.5	0.5	63	315	340
0.5	2	58	314	338
2	2	55	308	328
7	2	52	302	319
15	2	48	291	315

Таким образом, в данной системе наполнение полимерной матрицы нанотрубками как в нативном, так и в функционализированном виде приводит к снижению температур стеклования и деструкции, поэтому использование УНТ для расширения интервала рабочих температур (без использования дополнительных мер по увеличению степени отверждения и частоты сшивки композиции) нецелесообразно.

Исследования электрофизических свойств включали измерение удельного объемного электрического сопротивления эпоксидных композитов с УНТ в зависимости от содержания и времени функционализации нанотрубок.

Для объяснения закономерностей изменения электрофизических свойств полимерных композитов, связанных с изменением структуры и свойств УНТ в процессе функционализации, а также для сравнительного анализа углеродных наполнителей в целом, кроме основных нанотрубок, используемых в данной

работе, эпоксидные композиции наполняли также графитом, техническим углеродом, УНТ «Таунит» ($D = 20\text{--}70$ нм, $l \approx 2$ мкм) и УНТ «Таунит-МД» ($D = 30\text{--}80$ нм, $l \approx 20$ мкм) (рис. 7).

Согласно зависимостям, приведенным на рис. 7, для УНТ «Таунит-М» и их функционализированных форм, с увеличением времени функционализации растет порог перколяции и сопротивление полимерных композиций, что согласно выражению (3) связано с уменьшением длины УНТ:

$$V_c \sim 1/\eta, \quad (3)$$

где V_c – порог перколяции, $\eta = l/D$ – аспектное отношение наполнителя³.

Для выявления влияния равномерного распределения ф-УНТ на электрофизические свойства композитов, построили зависимость порога перколяции от аспектного отношения для всех рассматриваемых углеродных наполнителей без учета структуры (рис. 8).

Тот факт, что все экспериментальные точки с небольшой погрешностью ложатся на одну кривую, свидетельствует о том, что равномерное распределение ф-УНТ в объёме полимерной матрицы незначительно влияет на электрофизические свойства полимерного композита, а основную роль играет аспектное отношение нанотрубок.

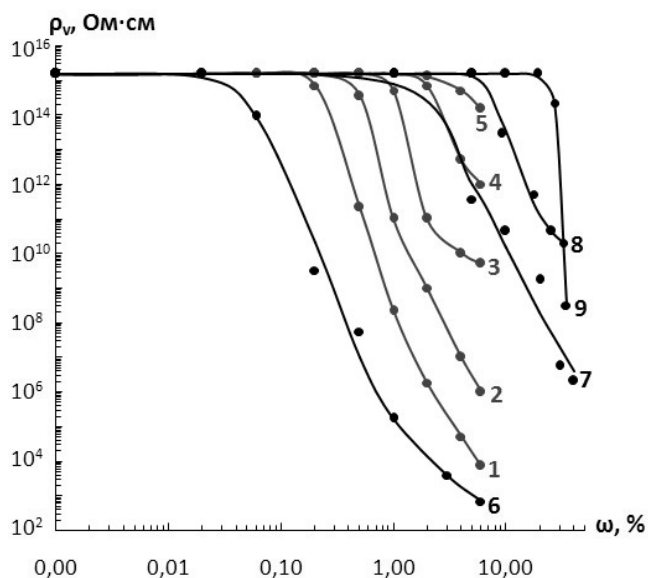


Рис. 7. Зависимости удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) от содержания (ω) и природы наполнителя 1 – УНТ «Таунит-М»; 2 – ф-УНТ (0.5 ч); 3 – ф-УНТ (2 ч); 4 – ф-УНТ (7 ч); 5 – ф-УНТ (15 ч); 6 – УНТ «Таунит-МД»; 7 – УНТ «Таунит»; 8 – технический углерод К-354; 9 – графит ГК-3

³ Balberg, I. Excluded volume and its relation to the onset of percolation / I. Balberg, S.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner // Physical Review B. – 1984. – V. 30. – P. 3933–3943.

Таким образом, функционализация УНТ приводит к росту сопротивления полимерной композиции и нецелесообразна при создании высокоэлектропроводных материалов.

Исследования радиопоглощающих свойств включали измерение коэффициента стоячей волны (КСВ) эпоксидных композитов в

диапазоне частот 52 – 73 ГГц. Поскольку работ, посвященных созданию радиопоглощающих материалов для данного диапазона практически нет, как и в предыдущем разделе, проводили исследование и сравнение композитов с несколькими углеродными наполнителями: техническим углеродом, графитом, УНТ «Таунит», УНТ «Таунит-МД», УНТ «Таунит-М» и функционализированными формами УНТ «Таунит-М».

С использованием измеренных параметров КСВ были рассчитаны коэффициенты поглощения и отражения на границе раздела фаз воздух – радиопоглощающий материал (РПМ). Эффективный РПМ должен обладать высоким коэффициентом поглощения при минимальном отражении. Поскольку отражение и поглощение композитов растут практически одновременно с увеличением концентрации наполнителя, необходимо выбирать состав с оптимальным сочетанием этих параметров. Для этого были построены зависимости коэффициента отражения от коэффициента поглощения для композитов с исследуемыми наполнителями (рис. 9).

Среди нефункционализированных наполнителей наиболее эффективными являются УНТ «Таунит-М». РПМ на их основе эффективно поглощают электромагнитное излучение при толщинах в 15 – 20 раз меньших, чем

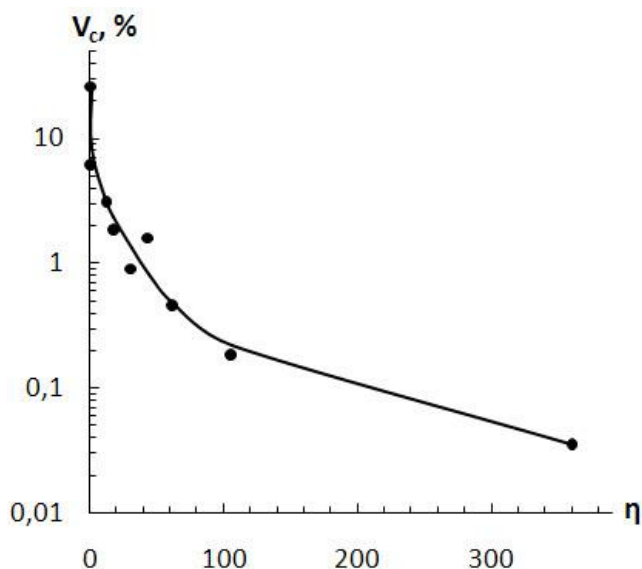


Рис. 8. Зависимость порога перколяции (V_c) от аспектного отношения (η) углеродного наполнителя

композиты с микроразмерными углеродными наполнителями. Поглощающие свойства, аналогичные РПМ с микроразмерными углеродными наполнителями, достигаются композициями с данным видом УНТ при коэффициенте отражения на границе раздела фаз, как минимум, в 4 раза ниже.

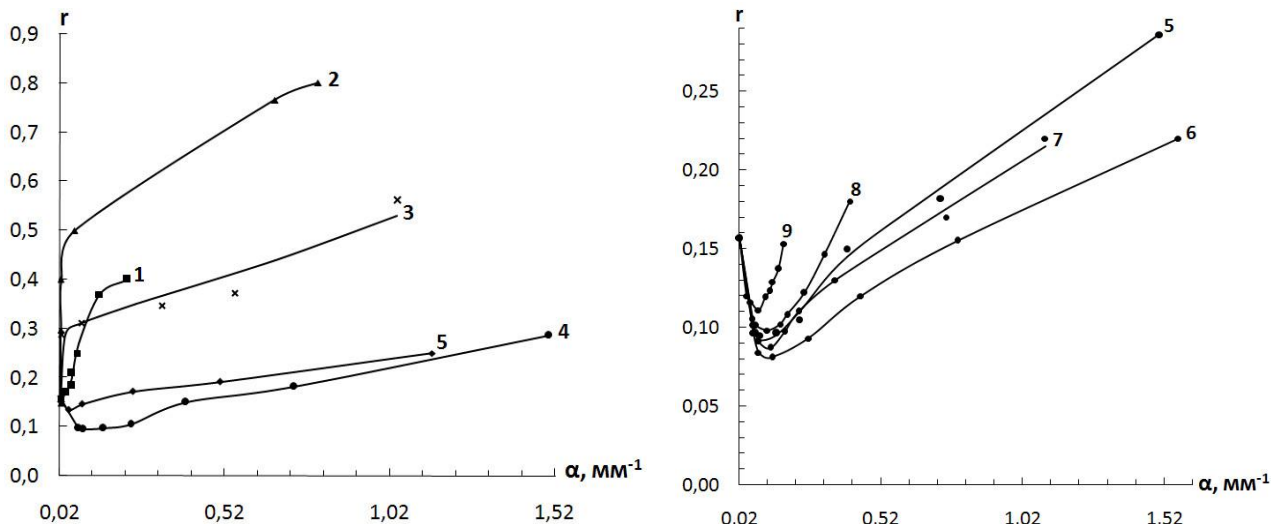


Рис. 9. Соотношение коэффициентов отражения (r) и поглощения (α) для композитов с разными наполнителями

1 – технический углерод К-354; 2 – графит ГК-3; 3 – УНТ «Таунит»; 4 – УНТ «Таунит-МД»; 5 – УНТ «Таунит-М»; 6 – ф-УНТ (0.5 ч); 7 – ф-УНТ (2 ч); 8 – ф-УНТ (7 ч); 9 – ф-УНТ (15 ч)

Исследования зависимости радиопоглощающих свойств композитов на основе ф-УНТ показали, что функционализация нанотрубок способствует улучшению радиопоглощающих свойств таких композитов, причем эффективность поглощения экстремально зависит от времени функционализации. Данное явление объясняется влиянием на радиопоглощающие свойства одновременно проводимости композитов (макроскопический аспект⁴) и равномерности распределения УНТ в полимере (микроскопический аспект⁵). Равномерное распределение УНТ в полимерной

⁴ Согласно макроскопическому аспекту поглощения электромагнитное излучение вызывает в умеренно проводящих материалах (которыми являются РПМ с УНТ) токи, преобразующиеся в тепло по закону Джоуля-Ленца: $W = \vec{j}\vec{E}$, где W – мощность выделения тепла в единице объема, \vec{j} – плотность электрического тока, \vec{E} – напряженность электрического поля.

⁵ Согласно микроскопическому аспекту поглощения ослабление электромагнитного излучения проходящего через совокупность частиц, распределенных в диэлектрической матрице, подчиняется экспоненциальному закону: $E = E_0 e^{-\rho\sigma_t x}$, где ρ – число частиц в единице объема, σ_t – полное сечение поглощения частицы.

матрице, ведущее к росту числа частиц в единице объема, достигается уже при времени функционализации 0.5 часа. При этом с увеличением времени функционализации УНТ проводимость композитов, а значит и эффективность радиопоглощения, уменьшается. Таким образом, наилучшие радиопоглощающие свойства показали композиты с УНТ, функционализированными 0.5 часа. Такие композиты по сравнению с материалами на основе нативных УНТ обладают аналогичными поглощающими и отражающими характеристиками при толщинах в 1.5 – 2.0 раза меньше. С другой стороны такие композиты при аналогичных толщинах и величине ослабления характеризуются коэффициентом отражения в 1.1 – 1.4 раза ниже.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы и УНТ, функционализированных смесью концентрированных серной и азотной кислот. Композиты характеризуются высокой степенью однородности распределения УНТ.

2. Установлено взаимодействие карбоксильных групп ф-УНТ с эпоксидными группами полимерной матрицы, при котором образуются прочные ковалентные связи, обеспечивающие сильное межфазное взаимодействие нанотрубок с полимером.

3. Исследованы физико-механические, электрофизические, радиопоглощающие свойства, а также тепло- и термостойкость композитов с ф-УНТ. Установлено, что свойства полимерных композиционных материалов существенно зависят от времени функционализации УНТ. Влияние времени функционализации УНТ на свойства композитов объяснено с позиций строения, химического состава и поверхностных свойств нанотрубок, изменяющихся в процессе их функционализации.

4. Показана возможность существенного увеличения прочностных и радиопоглощающих характеристик полимерных композиционных материалов с

нанотрубками при условии использования ф-УНТ с оптимальным временем функционализации.

5. Получены полимерные композиты на основе эпоксидного связующего, содержащие УНТ с временем функционализации 0.5 часа, превосходящие ненаполненный полимер по прочности и модулю упругости на 102 и 227 %, соответственно.

6. Получены радиопоглощающие материалы на основе эпоксидного связующего, содержащие УНТ с временем функционализации 0.5 часа, обладающие аналогичными поглощающими и отражающими характеристиками при толщинах в 25 – 35 раз меньше по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей (технический углерод и графит) и в 1.5 – 2.0 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных УНТ. Такие композиты при аналогичных толщинах и коэффициенте поглощения характеризуются коэффициентом отражения в 4.5 – 5.5 раз ниже по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей и в 1.5 – 2.0 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных УНТ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рябов, С.А. Исследование влияния времени функционализации углеродных нанотрубок на физико-механические свойства полимерных композитов на их основе / С.А. Рябов, Е.А. Захарычев, Ю.Д. Семчиков // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2. – С. 71–74.

2. Захарычев, Е.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, Ю.Д. Семчиков, Е.Н. Разов, А.А. Москвичев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1. – С. 100–104.

3. Захарычев, Е.А. Создание полимерных композиционных радиопоглощающих материалов с углеродными нанотрубками для крайне высокочастотного диапазона / Е.А. Захарычев, С.А. Рябов С.А., В.Л. Зефилов,

Ю.Д. Семчиков, М.С. Белов, Д.В. Кирпичев, А.А. Зуев // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 24–30.

4. Белов, М.С. Получение композиционных материалов на основе поливинилхлорида и наномодификатора / М.С. Белов, Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, Е.Н. Разов, А.Н. Москвичев, А.М. Обьедков, Ю.Д. Семчиков // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 12. – С. 2065–2067.

5. Захарычев, Е.А. Свойства полимерных композитов с функционализированными углеродными нанотрубками / Е.А. Захарычев // Международная молодёжная научная школа «Функциональные наноконпозиционные материалы и их применение в атомной отрасли». Сборник материалов. – Москва, 2012. – С. 47.

6. Захарычев, Е.А. Создание полимерных композиционных радиопоглощающих материалов с углеродными нанотрубками для КВЧ диапазона / Е.А. Захарычев, В.Л. Зефирова // Сборник трудов конференции молодых специалистов Росатома «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе». – Нижний Новгород, 2012. – С. 188–193.

7. Белов, М. С. Получение композиционных материалов на основе ПВХ и наномодификаторов / М.С. Белов, Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, Е.Н. Разов, А.Н. Москвичев, А.М. Обьедков, Ю.Д. Семчиков // Пятнадцатая конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород, 2012. – С. 15–16.

8. Захарычев, Е.А. Радиопоглощающие свойства полимерных композитов с углеродными нанотрубками / Е.А. Захарычев, В.Л. Зефирова // 17-я Нижегородская сессия молодых ученых (технические науки). – Арзамас, 2012. – С. 204–205.

9. Захарычев, Е.А. Разработка технологии изготовления конструктивных элементов на основе радиопоглощающего материала РПМ-Ф2 / Е.А. Захарычев, В.Л. Зефирова // Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в

инновационном процессе: сборник докладов конференции 2009–2010 гг. – Нижний Новгород, 2010. – С. 318–320.

10. Захарычев, Е.А. Модификация структуры и свойств эластичных пенополиуретанов углеродными нанотрубками / Е.А. Захарычев, С.А. Рябов // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии». – Омск, 2010. – С. 298.

11. Белов, М.С. Создание полимерного нанокомпозитного материала на основе ПВХ в присутствии каталитических количеств нанофазы / М.С. Белов, Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, А.Н. Москвичев // Инновации и актуальные проблемы техники и технологии: материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Саратов, 2010. – Т. 2. – С. 26–27.