

УДК 620.17

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2013 г.

С.А. Рябов, Е.А. Захарычев, Ю.Д. Семчиков

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ryabov_sa@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2012

Исследовано влияние концентрации и времени функционализации углеродных нанотрубок на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы. Установлена экстремальная зависимость физико-механических свойств полимерных композитов от времени функционализации углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, функционализированные нанотрубки, функционализация, полимерные композиционные материалы, физико-механические свойства.

Введение

Полимерные композиты с углеродными нанотрубками (УНТ) в последние годы широко исследуются благодаря большому потенциалу данных материалов в различных областях науки и техники [1–3]. Одним из перспективных направлений использования УНТ является армирование полимеров. Для достижения максимальной прочности композитов необходимо модифицировать поверхность УНТ с целью их равномерного распределения в полимерной матрице и эффективной передачи напряжений на нанотрубки. Наиболее эффективным способом такой модификации является функционализация с получением на поверхности УНТ функциональных групп, способных образовывать ковалентные связи с полимерной матрицей. Существует значительное число работ, посвященных функционализации УНТ [4–7], а также исследованию физико-механических свойств полимерных композитов на их основе [8–10]. В большинстве работ при исследовании свойств композитов используются УНТ, функционализированные по какой-либо определенной методике. Зависимости свойств полимерных композиционных материалов, связанные с варьированием условий функционализации УНТ, практически не рассматриваются, несмотря на то, что изменение этих условий может значительно влиять на характеристики композитов. В данной работе выполнено исследование физико-механических свойств эпоксидных композитов с УНТ в зависимости от продолжительности их функционализации в смеси концентрированных серной и азотной кислот.

Экспериментальная часть

Используемые в данной работе УНТ были произведены в ООО «НаноТехЦентр» (марка «Таунит-М», ТУ 2166-001-02069289-2006). Функционализацию проводили по методике, описанной в работе [11], в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Получили УНТ, функционализированные 0,5, 2, 7 и 15 часов, с массовой долей карбоксильных групп 2,0, 3,7, 4,1 и 4,2% соответственно. Для приготовления полимерных композитов использовали эпоксидный компаунд КДС-25 (ТУ АДИ 426-93, НПО «СТЭП»). Массовую долю УНТ в композите варьировали от 0,02 до 6%. К навеске УНТ приливали 30 г ацетона и обрабатывали смесь ультразвуком при помощи погружного рожкового диспергатора УЗГ 13–0,1/22 в течение 5 мин при перемешивании на магнитной мешалке. Затем приливали 30 г эпоксидной смолы и снова обрабатывали смесь ультразвуком в течение 10 мин с одновременным перемешиванием и охлаждением в проточной воде. Ацетон выпаривали сначала с использованием вентилятора, а затем в сушильном шкафу при 60°C. Прививку эпоксидной смолы на УНТ осуществляли нагреванием смеси до 120°C и выдержкой при данной температуре в течение 6 часов. В полученную смесь вводили отвердитель, тщательно перемешивали и снова вакуумировали. После этого смесь переносили в металлическую форму, покрытую антиадгезионной смазкой, накрывали крышкой, помещали между плитами пресса, разогретыми до 70°C, и устанавливали давление 30–40 кгс/см². Через 1 час недоотвержденный резиноподобный материал вынимали из формы, вырезали образцы в виде лопаток и

выдерживали их в сушильном шкафу при температуре 70°C в течение 7 часов. Физико-механические характеристики определяли на разрывной машине *Roell/Zwick Z005* по ГОСТ 11262-80.

Результаты и их обсуждение

Зависимости разрушающего напряжения и модуля упругости при растяжении композитов от вида и содержания УНТ приведены на рис. 1 и 2.

Для интерпретации экспериментальных данных воспользуемся выражениями из математической модели физико-механических свойств композита с волокнистым наполнителем [12]:

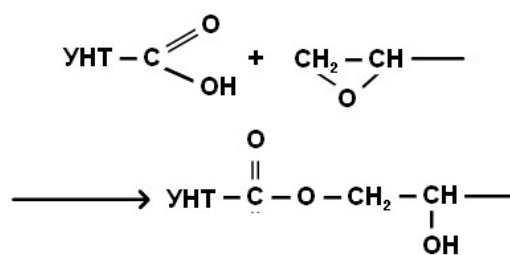
$$\sigma_K = (\tau l / D - \sigma_M) V_B + \sigma_M, \quad (1)$$

$$E_K = \left\{ \left(1 - \frac{th(a \cdot l / D)}{a \cdot l / D} \right) \eta_0 E_B - E_M \right\} V_B + E_M, \quad (2)$$

где σ_K , σ_B и σ_M – прочность при растяжении композита, волокон и полимерной матрицы соответственно, τ – величина межфазного взаимодействия, l – длина волокон, D – диаметр волокон, V_B – объемная доля волокон в композите, E_K , E_B и E_M – модули упругости композита, волокон и полимерной матрицы соответственно, a – поправочный коэффициент, η_0 – коэффициент ориентации волокон.

Согласно выражениям (1) и (2), прочность и модуль упругости композита должны монотонно возрастать с увеличением доли волокнистого наполнителя. Экспериментальные зависимости разрушающего напряжения от содержания наполнителя (рис. 1 и 2) имеют экстремальный характер, причем экстремум для композитов с немодифицированными УНТ наблюдается при существенно меньших концентрациях, чем с функционализированными нанотрубками. В случае немодифицированных 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 (согласно выражению (1)). Кроме того, такие агломераты являются очагами развития микротрещин. В отличие от композиций с немодифицированными нанотрубками, для композитов с функционализированными УНТ рост прочности при растяжении наблюдается вплоть до концентрации 0.5%. Эффект упрочнения относительно ненаполненного полимера для композитов с функционализированными УНТ достигает 102%, в то время как для материала с немодифицированными нанотрубками эта величина составляет лишь 20%. Данное различие объясняется снижением склонности к агломерации

нанотрубок и усилением межфазного взаимодействия (τ в выражении (1)) между функционализированными УНТ и эпоксидной матрицей за счет реакции



Данная реакция приводит к образованию студнеобразного продукта, набухающего, но не растворимого в ацетоне, что свидетельствует о трехмерной сшивке эпоксидной смолы функционализированными УНТ. Таким образом, УНТ с карбоксильными группами выступают в роли гетерогенного соотвердителя эпоксидной смолы. Кривые зависимости прочности от содержания УНТ (рис. 1) различны для нанотрубок с разным временем функционализации. Наибольший эффект упрочнения наблюдается для композитов с УНТ, функционализированными 0.5 часа.

Во время функционализации кроме образования функциональных групп параллельно идут побочные процессы укорачивания УНТ и отложения на них слоя аморфного углерода [13]. 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, максимальным аспектным отношением 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. Очевидно, что из использованных в данной работе УНТ оптимальным сочетанием свойств обладают нанотрубки, функционализированные 0.5 часа.

Снижение разрушающего напряжения для композитов с функционализированными УНТ при концентрациях больше 0.5% можно объ-

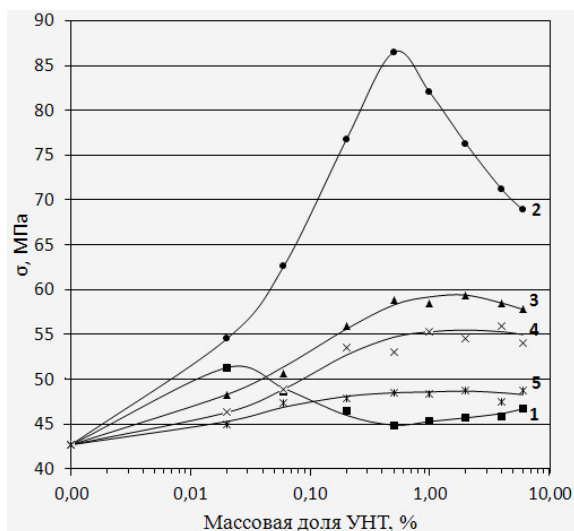


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения композитов при растяжении от содержания УНТ и времени их функционализации: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 2, 4 – 7, 5 – 15 час

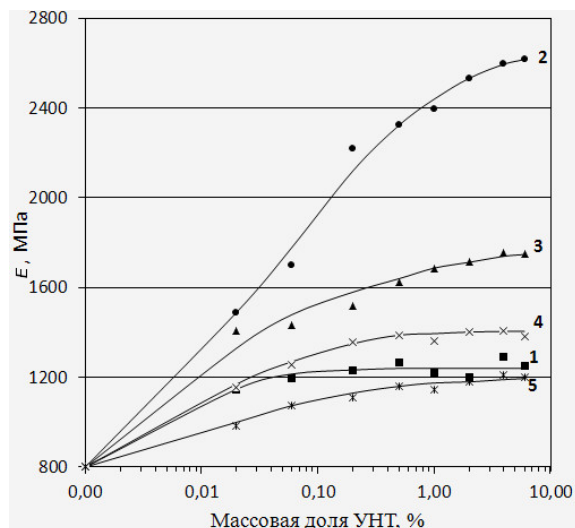


Рис. 2. Зависимость модуля упругости композитов при растяжении от содержания УНТ и времени их функционализации: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 2, 4 – 7, 5 – 15 час

яснить технологическими факторами. Во-первых, несмотря на то, что в ацетоне функционализированные УНТ образуют устойчивые коллоидные растворы (за счет диссоциации карбоксильных групп в полярном растворителе), при высоких концентрациях возможна агрегация нанотрубок как на стадии приготовления дисперсий УНТ в ацетоне, так и при дальнейшем смешивании их с эпоксидной смолой и выпаривании растворителя. Во-вторых, с увеличением концентрации УНТ сильно возрастает вязкость системы, что приводит к снижению скорости реакции карбоксильных и эпоксидных групп и уменьшению количества образовавшихся связей. В-третьих, при перемешивании смеси смолы и УНТ с отвердителем происходит разрушение полученного студня, а, следовательно, и некоторого количества образовавшихся связей. Вследствие этого композит представляет собой совокупность «зерен», внутри которых находится неразрушенная сеть из нанотрубок, ковалентно связанных с полимером, а на границе «зерен» сшивка обеспечивается, в основном, за счет отвердителя.

Зависимости модулей упругости от содержания УНТ для всех композитов имеют вид монотонно возрастающих кривых (рис. 2), что качественно согласуется с выражением (2). Аналогично прочности при растяжении, модуль упругости экстремально зависит от времени функционализации УНТ. Наибольший рост модуля упругости относительно ненаполненного полимера характерен для композитов с УНТ, функционализированными 0,5 часа, и достигает 227%, в то время как для материалов с немодифицированными нанотрубками прирост составляет лишь 55%.

Выводы

1. Получены экстремальные зависимости разрушающего напряжения и возрастающие зависимости модуля упругости при растяжении полимерных композитов от концентрации УНТ.

2. Показана необходимость выбора оптимального времени функционализации УНТ для достижения наилучших физико-механических показателей полимерных композитов. Установлена экстремальная зависимость физико-механических свойств полимерных композитов от времени функционализации УНТ.

3. Максимальным значением разрушающего напряжения обладает композит, содержащий 0,5% УНТ, функционализированный 0,5 часа. Упрочнение по сравнению с ненаполненным полимером составило 102%.

4. Максимальным значением модуля упругости обладает композит, содержащий 6% УНТ, функционализированный 0,5 часа. Увеличение модуля упругости по сравнению с ненаполненным полимером составило 227%.

Список литературы

1. Esawi A.M.K., Farag M.M. // *Materials & Design*. 2007. V. 28. P. 2394–2401.
2. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. P. 357–401.
3. Fan Z., Luo G., Zhang Z. et al. // *Materials Science and Engineering*. B. 2006. V. 132. P. 85–89.
4. Shen J., Huang W., Wu L. et al. // *Materials Science and Engineering*. A. 2007. V. 464. P. 151–156.
5. Men X.H., Zhang Z.Z., Song H.J. et al. // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 1042–1049.
6. Kitano H., Tachimoto K., Anraku Y.J. // *J. Colloid and Interface Science*. 2007. V. 306. P. 28–33.

7. Алексашина Е.В., Мищенко С.В., Соцкая Н.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 2. С. 101–105.
8. Park S.H., Bandaru P.R. // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 5071–5077.
9. Guo P., Chen X., Gao X. et al. // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67. P. 3331–3337.
10. Wang Q., Dai J., Li W. et al. // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 1644–1648.
11. Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д. и др. // *Вестник ННГУ*. 2013. № 1. С. 100–104.
12. Jonathan N.C., Umar K., Werner J. B. et al. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 1624–1652.
13. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены*. М.: Логос, 2006. 376 с.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF FUNCTIONALIZATION TIME OF CARBON NANOTUBES ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM

S.A. Ryabov, E.A. Zakharychev, Yu.D. Semchikov

The influence of the concentration and the functionalization time of carbon nanotubes on the physical and mechanical properties of epoxy resin based composites has been studied. An extreme dependence has been found of the physical-mechanical properties of polymer composites on the functionalization time of carbon nanotubes.

Keywords: functionalized multi-walled carbon nanotubes, functionalization, polymer composites, physical and mechanical properties.