

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.А. Воробьева, К.Е. Бачурин, А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин

*Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ*

E-mail: vorkate89@mail.ru

Создание новых композитных конструкционных материалов с включением наночастиц является важным направлением развития наноиндустрии. Исследования последних лет позволяют выделить углеродные нанотрубки (УНТ) как наиболее перспективные объекты, позволяющие создавать материалы с принципиально новыми свойствами.

Цель проводимых работ в области полимерных наноматериалов – создание полимерных нанокompозитов, модифицированных за счет введения наночастиц (в том числе и функционализированных), которые обеспечивают изменение структуры матрицы и приводят к существенному улучшению эксплуатационных характеристик. Имеющийся обширный литературный материал свидетельствует о том, что многие характеристики как эластомеров, так и жестких полимеров могут быть существенно, иногда в разы, улучшены путем их модификации малыми добавками наночастиц – фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, неорганических наночастиц и пр. [1].

Одним из важнейших факторов является тот, что даже небольшие добавки УНТ (1-2 %, а иногда и на уровне 0,1-0,3 %) увеличивают модуль упругости и разрывную прочность полимера в разы [2]. При этом одновременно резко увеличивается теплопроводность и электропроводность материала. Добавки УНТ позволяют расширить диапазон рабочих температур композитов на основе некоторых полимеров благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние.

Отличием УНТ от других нанонаполнителей (ультрадисперсных частиц, органоглин) является их гладкая в атомном масштабе поверхность, что приводит к растяжению макромолекул матричного полимера на этой поверхности и образованию плотноупакованного межфазного слоя полимерная матрица-УНТ. Наблюдаемый для нанокompозитов полимер/УНТ эффект увеличения пластичности обусловлен формированием плотноупакованных межфазных областей на поверхности нанотрубок и, как следствие, изменением молекулярных и структурных характеристик полимерной матрицы.

Однако использование нефункционализированных углеродных наноматериалов связано со специфическими затруднениями. Дело в том, что УНМ (углеродные наномолекулы) склонны образовывать конгломераты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и тем самым не позволяющие достичь желаемой эффективности при модификации полимера. В частности, УНТ упаковываются в плотные жгуты, состоящие из большого числа параллельно расположенных одиночных трубок, а

фуллерены обладают крайне низкой растворимостью в связующих. С целью лучшего диспергирования модифицирующей добавки в матрице, а также для формирования ковалентных связей между матрицей и наночастицей, проводится функционализация наночастиц.

В подавляющем большинстве случаев механические свойства композиционных материалов тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Диспергирование заключается в разрушении агломератов наполнителя. Агломерат – это образование, состоящее из нескольких первичных частиц наполнителя, соединенных физическими связями. Количество частиц в агломерате может колебаться от нескольких десятков до десятков тысяч. В порошкообразном состоянии наполнитель состоит из агломератов. При их смешении с полимером происходит разделение крупных агломератов на более мелкие. Одновременно происходит смачивание вновь образующейся поверхности наполнителя полимером. При всей тщательности смешения разрушение агломератов до первичных частиц во многих случаях не происходит.

Для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками, неоднократно отмечалось увеличение деформации до разрушения  $\epsilon_p$  по сравнению с исходным матричным полимером или увеличение пластичности нанокомпозитов. Указанный эффект был обнаружен для нанокомпозитов эпоксиполимер/УНТ [3], фенилон/УНТ [4] и т.д. Другими словами, эффект увеличения пластичности для указанного класса нанокомпозитов имеет достаточно общий характер. Этот эффект очень важен с практической точки зрения, поскольку основным недостатком полимерных композитов вообще является их охрупчивание, т.е. снижение  $\epsilon_p$  по мере увеличения содержания наполнителя. Поэтому важно дать теоретическую оценку эффекта увеличения пластичности нанокомпозитов полимер/УНТ, что позволит получать полимерные нанокомпозиты с уникальным набором эксплуатационных свойств: одновременным увеличением жесткости, прочности и пластичности этих полимерных материалов.

Одним из полимеров, на основе которого нами был создан нанокомпозит, является эпоксидная смола.

Покрытия на основе эпоксидно-диановых смол характеризуются следующими свойствами: хорошая адгезия к металлу, стеклу, керамике, высокая твердость, эластичность, ценные диэлектрические свойства, стойкость в агрессивных средах.

Вместе с тем создание эпоксидных компонентов, модифицированных УНТ, вызывает существенные трудности, связанные с достижением их однородного распределения в матрице из-за высокой энергетической активности, склонности к агрегатированию и седиментации в менее плотной олигомерной среде. Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками приводит к повышенной хрупкости композиционного материала, которая проявляется в разрушении индивидуальных нанотрубок при относительно невысоких нагрузках. Такое явление наблюдалось в работе

[5], в которой объектом исследования служили МУНТ (многостенные углеродные нанотрубки), полученные стандартным электродуговым методом.

Степень однородности композиционного материала, содержащего УНТ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты, содержащие нанотрубки. С ростом концентрации УНТ начинает негативно проявляться их жгутовая структура, в силу которой между различными жгутами, по-разному ориентированными в полимерной матрице, образуется свободное пространство, заполняемое полимерным материалом.

Эффективным способом преодоления указанных проблем является использование УЗ обработки.

Из литературных данных [6] известно, что наилучшее распределение УНТ достигается в смеси растворителей ацетон:спирт = 9:1 при температуре  $\approx 50^\circ\text{C}$  и времени воздействия УЗ – 10 мин.

Были сделаны следующие выводы:

- создание композитов, модифицированных УНТ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;

- область оптимальных концентраций УНТ в композите лежит в диапазоне 0,4...0,8 % мас.;

- увеличение объема содержания УНТ выше 1 % мас. ведет к существенному снижению прочности композита;

- применение в качестве наполнителя УНТ в композитах на основе ЭД-20 позволяет существенно, в 1,5 – 2,0 раза, увеличить их прочностные характеристики.

Для исследования механических свойств полученных нами образцов нанокompозитов применяется специальный метод определения микротвердости вещества – наноиндентирование.

При помощи наноиндентера были измерены свойства трех образцов на полимерной матрице из эпоксидной смолы. Они отличались процентным содержанием УНТ-содержащей среды «Таунит» (0%, 0.8%, 1.2% соответственно).

У данных образцов были померены модуль Юнга и микротвердость.

Модуль Юнга составил для экспериментального образца №1  $E=3,139\pm 0,044$  ГПа, для экспериментального образца №2  $E=3,045\pm 0,058$  ГПа, для экспериментального образца №3  $E=3,470\pm 0,245$  ГПа. Микротвердость составила для экспериментального образца №1  $H=0.147$  ГПа, для экспериментального образца №2  $H=0.145$  ГПа, для экспериментального образца №3  $H=0.22$  ГПа.

Результаты измерений представлены на *рис. 1*.

Из графиков хорошо видно, что увеличение концентрации УНТ-содержащей среды после определенного порога увеличивает модуль Юнга и микротвердость композитов.

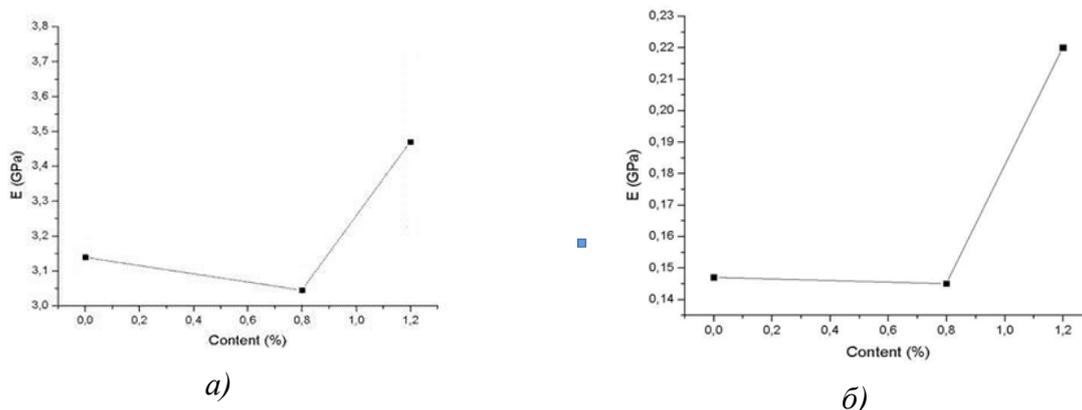


Рис. 1. Зависимость а) модуля Юнга и б) микротвердости от процентного содержания УНТ.

Исследователи из университета Райса [7] создали материал, который при регулярных нагрузках становится только прочнее. Наноккомпозит состоит из леса вертикально расположенных многослойных углеродных нанотрубок, промежутки между которыми заполнены полидиметилсилоксаном. Циклическая нагрузка на этот материал привела не к возникновению механической усталости, а к упрочнению композита. Сжатие с частотой пять раз в секунду в течение недели увеличило жёсткость образца на 12%.

Как известно, металлы способны упрочняться под деформирующей нагрузкой, что объясняется перераспределением дислокаций в кристаллической решётке; но для синтетических материалов подобное свойство — дело исключительное.

Механизм упрочнения нового композита еще не достаточно изучен. Важная особенность данного наноккомпозита заключается в том, что статическая нагрузка не меняет его свойств; только динамическое воздействие приводит к росту жёсткости.

Разобравшись в деталях взаимодействия полимера и углеродных нанотрубок, возможно будет создавать не только самоупрочняющиеся конструкционные материалы, но и искусственные имплантаты костей и хрящей, обладающие некоторым сходством с природными аналогами.

Перед нами стоит задача создания уникальных наноккомпозитов на основе вертикально ориентированных УНТ. На данном этапе мы подбираем условия для роста вертикально ориентированных УНТ в пиролизическом газофазном осаждении [8, 9].

На рис.2 представлен результат пиролизического газофазного осаждения на подложке Si/SiO<sub>2</sub> с катализатором Fe при 700°C, время осаждения 35 сек, расход газов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=0,75:50мл/сек, "-" на верхней обкладке, "+" на подложке, ток менялся от 3,5 мА до 5 мА. На снимке, полученном с помощью электронного микроскопа Luga3 Tescan, видно, что есть некая ориентация в одном направлении выросших углеродных нанотрубок. Этот результат позволяет надеяться, что при дальнейшей оптимизации режимов осаждения

возможно получить достаточно плотные массивы УНТ, ориентированных заданным образом.

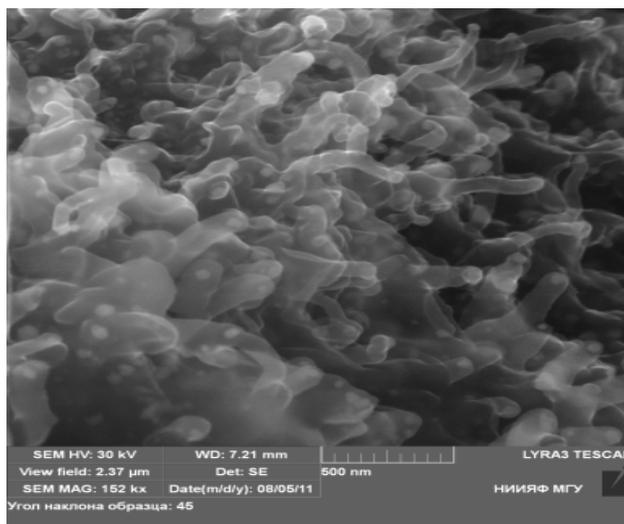


Рис.2. УНТ, полученные в образце П88.

1. C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079–1141. Review.
2. J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon.* 2006. V. 44. № 9. P. 1624–1652.
3. V.N.Khabashesku, E.V.Barrera, R.F.M.Lobo *Current Research on Nanotechnology*, 2007, v. 1, № 2, p. 165-182.
4. Ю.Г.Яновский, Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С.Липатов. *Физическая мезомеханика*, 2007, т. 10, № 6, с. 63-67.
5. H.D. Wagner. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix / H.D. Wagner et al. // *Applied Physics Letters.* - 1998. - Vol.72. – P. 188.
6. А.Г. Ткачев, И. В. Золотухин. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур.* Москва, 2007.
7. J. Brent Carey, K. Prabir Patra, Lijie Ci, G. Glaura Silva, and M. Pulickel Ajayan. Observation of Dynamic Strain Hardening in Polymer Nanocomposites. *ACS Nano*, 2011, 5 (4), pp 2715–2722.
8. А.В.Макунин, К.Е.Бачурин, Е.А.Воробьева, А.А.Сердюков, М.А.Тимофеев, Н.Г.Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2011, №4, с. 66-70.
9. А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, А.А. Сердюков, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2010, №6, с. 38-41.