

УДК 541.64:539.3:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ИЗ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ И ТЕРМОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЦИАНОВОГО ЭФИРА

© 2007 г. А. В. Окотруб*, Н. Ф. Юданов*, В. М. Алексашин**, Л. Г. Булушева*,
О. А. Комарова**, У. О. Костас*, П. Н. Гевко*, Н. В. Антюфеева**,
С. И. Ильченко**, Г. М. Гуняев**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

**Всероссийский институт авиационных материалов
105005 Москва, ул. Радио, 17

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 16.01.2007 г.

Многослойные углеродные нанотрубы, синтезированные методом электродугового испарения графита, использованы для изготовления композитов с термостойким связующим на основе цианового эфира. Для повышения однородности распределения нанотруб в полимерной матрице проведена очистка углеродного материала от графитовых частиц и аморфного углерода с применением раствора марганцовокислого калия в концентрированной серной кислоте. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что предложенная методика очистки приводит к прививке кислородсодержащих групп к поверхности углеродных нанотруб. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено влияние оксидной "шубы" на поверхности нанотруб на характер полимеризации связующего. Проведено измерение механических свойств углепластиков с разным содержанием нанотруб. Показано, что добавка 0.25–0.50% углеродных нанотруб улучшает термомеханические характеристики углепластиков на 10–20%.

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные углеродные нанотрубы, образующиеся при электродуговом испарении графита, считаются наиболее совершенными. Они не содержат неуглеродных примесей, обладают высокой структурной упорядоченностью и, следовательно, большей прочностью по сравнению с нанотрубами, получаемыми химическим осаждением из газовой фазы с использованием катализаторов [1, 2]. Механические свойства, электропроводность и теплопроводность электродуговых углеродных нанотруб на 1–2 порядка лучше, чем у нанотруб, синтезированных газофазным методом. Однако углеродные нанотрубы, полученные в электродуговом синтезе, часто агломерированы и образуют жесткие каркасы или слои связанных друг с другом наночастиц. Кроме того, углеродный материал наряду с нанотрубами всегда содержит

значительное количество частиц стеклоуглерода и графита, что вызывает необходимость применения методов разделения этих структур.

В настоящее время широко исследуются возможности создания новых композиционных материалов на основе полимерных матриц и многослойных углеродных нанотруб [3]. Имеются литературные данные, показывающие, что введение нанотруб в полимерную матрицу в количестве ~1–5% существенно модифицирует механические свойства пластика [4, 5]. Важнейшим фактором, влияющим на механические свойства композита, является адгезия нанотруб к матрице. Предполагается, что предварительная функционализация внешнего слоя многослойных углеродных нанотруб позволит связать их с полимером и тем самым улучшить механические свойства композита. Другой важной характеристикой конструкционных полимерных композиционных материалов (**ПКМ**) является температура их эксплуатации. Возможности эпоксидных полимеров,

E-mail: spectrum@che.nsk.su (Окотруб Александр Владимирович).

обладающих высокими механическими свойствами, практически исчерпаны, и в настоящее время в качестве перспективных соединений для создания теплостойких матриц ПКМ рассматриваются гетероциклические олигомеры на основе цианового эфира. Можно предположить, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубами будет способствовать более равномерному и эффективному перераспределению механических и тепловых нагрузок и, таким образом, улучшению эксплуатационных свойств новых углепластиковых материалов.

Цель настоящей работы – получение ПКМ из термостойкого связующего на основе цианового эфира и многослойных электродуговых углеродных нанотруб и исследование термических и механических свойств углепластиковых композитов в зависимости от концентрации нанотруб в матрице.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ ГРАФИТА

Конструкция установки электродугового испарения графита подробно описана [6, 7]. Реактор диаметром 0.5 м и объемом внутренней части ~150 л изготовлен из нержавеющей стали. Стеники реактора в процессе синтеза охлаждали водой. В качестве буферного газа использовали гелий при давлении 1 атм. Электродуговой разряд поддерживали при помощи выпрямителя, обеспечивающего ток разряда ~1000 А при напряжении ~35–40 В. Электроды устанавливали вертикально. Нижний отрицательный электрод – катод был изготовлен из графита диаметром 60 мм. Верхний подвижный электрод – анод собран из семи стандартных графитовых электродов марки С3 диаметром 6 и длиной 200 мм. Одновременное испарение семи электродов, расположенных друг от друга на расстоянии ~1 см, позволяет получать на катоде нарост перенесенного углерода диаметром до 40 и высотой ~30 мм. Время испарения ~15–20 мин.

Исследование синтезированного материала методами электронной микроскопии показало, что наибольшее количество многослойных углеродных нанотруб содержится во внутренней части нароста [8]. Углеродные нанотрубы представляют собой многослойные структуры с числом

слоев, изменяющимся от 2 до 30, длина и внешний диаметр нанотруб составляют 40–400 и 10–15 нм соответственно. Кроме углеродных нанотруб, материал внутренней части нароста содержит многослойные полиэдрические структуры, графитовые частицы и аморфный углерод. По данным электронной микроскопии количество нанотруб в синтезированном материале составляло ~60–80%.

МЕТОДИКА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

Для очистки углеродных нанотруб от побочных продуктов синтеза предложен метод, основанный на различном взаимодействии разных углеродных фаз с раствором марганцовокислого калия в концентрированной серной кислоте. Взаимодействие графита с раствором Mn_2O_7 приводит к синтезу слоистого интеркалированного соединения – окиси графита состава, близкого к C_4O . Аморфный углерод в тех же условиях разрушается с образованием органического соединения – меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$, которая легко растворима в воде. В результате окисления многослойных углеродных нанотруб происходит присоединение кислородсодержащих групп к поверхности частиц, что обеспечивает образование коллоидного раствора углеродных нанотруб в воде [9].

Типичный эксперимент: к углеродному материалу (4.5 г), предварительно измельченному до кусочков размером ~1.0–1.5 мм, приливали 100 мл концентрированной серной кислоты. Порошок перманганата калия (~0.5 г) добавляли небольшими порциями при постоянном перемешивании. Процесс окисления углеродного материала занимал 4–5 ч. Его завершение определяли по устойчивой розовой окраске пробы. Полученную массу осторожно выливали в литровый стакан, содержащий 500 мл воды со льдом, и к охлажденной до комнатной температуры смеси при постоянном перемешивании приливали крепкий раствор сульфита натрия. Окончание процесса восстановления двуокиси марганца определяли по появлению устойчивого запаха SO_2 . Смесь оставляли на сутки для осаждения твердой фазы, после чего раствор серной кислоты осторожно удаляли декантацией. К осадку добавляли 1 л воды, смесь перемешивали, осадок отделяли фильтрованием на бумажном фильтре и промывали небольшим

количество водой. Промытый осадок смывали с фильтра в сосуд, объем жидкости доводили до 5 л, жидкость энергично перемешивали электрической мешалкой для перевода углеродных нанотруб в коллоидный раствор и оставляли на 1 сутки для оседания неокисленных частиц материала и образовавшейся окиси графита. Далее темно-окрашенный или черный раствор (интенсивность окраски зависит от содержания углеродных нанотруб) с помощью сифона отделяли от осадка.

Осаждение углеродных нанотруб производили раствором хлорного железа FeCl_3 . В результате гидролиза выделялась гидроокись железа, образующая композит с окисленными углеродными нанотрубами. После отстаивания осадок отделяли от жидкой фазы декантацией, а затем центрифугированием. Высушенный на воздухе композит заливали небольшим количеством (~10 мл) концентрированной соляной кислоты и смесь оставляли на 1 сутки для растворения гидроокиси железа. Осадок отмывали на фильтре от FeCl_3 5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветного фильтрата, затем дистиллированной водой до появления темной окраски фильтрата (образование коллоидного раствора при повышении pH) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Структуру очищенного материала исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CX, имеющего разрешающую способность 5 Å по точкам. Образцы готовили путем УЗ-диспергирования порошка при кавитационном закипании суспензии на коллоидную подложку. Типичное ПЭМ-изображение образца углеродных нанотруб представлено на рис. 1. Очищенный материал содержит только трубчатые и полиэтические многослойные структуры.

Химическое состояние кислорода в окисленных углеродных нанотрубах определяли методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Спектры образцов окисленных углеродных нанотруб и окиси графита C_4O получали на спектрометре VG ESCALAB (Великобритания). Возбуждение осуществлялось с помощью мягкого рентгеновского излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Спектры регистрировали в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. C1s- и O1s-спектры окисленных многослойных углеродных нанотруб и окиси графита сравниваются на рис. 2. C1s-спектры (рис. 2а) были разложены



Рис. 1. ПЭМ-изображение образца окисленных углеродных нанотруб.

на три компонента гауссовой формы с энергией связи 284.2 эВ (A), 286.8 эВ (B) и 289.1 эВ (C). Линия A соответствует C1s-уровням атомов углерода не связанных с атомами кислорода, линия B относится к атомам углерода кетонных или эпоксигрупп, линия C отвечает хим. сдвигу углерода карбоксильных групп [10]. Относительная интенсивность полос A : B : C в C1s-спектре окисленных углеродных нанотруб составляет 1 : 0.48 : 0.11, т.е. концентрация карбоксильных групп в образце в ~4 раза меньше, чем эпокси- и кетонных групп. В оксидах графита интенсивности максимумов A и B равны. Для стехиометрического состава C_4O такое отношение указывает на преимущественное наличие эпоксивязей атомов кислорода с углеродом. O1s-спектры кислорода окисленных углеродных нанотруб и окиси графита очень похожи и имеют одинаковую асимметричную форму (рис. 2б). Однаковые хим. сдвиги C1s-уровней атомов углерода и сходство O1s-спектров свидетельствуют о близком характере связей C–O в этих двух соединениях, т.е. поверхность многослойных углеродных нанотруб, по всей видимости, окислена до стехиометрии C_4O . Повышенная интенсивность максимума A в спектре окисленных углеродных нанотруб указывает на то, что примерно половина интенсивности этого максимума обусловлена углеродом из внутренних слоев нанотруб, не подвергнувшихся химической модификации. Принимая во внимание глубину выхода фотоэлектронов (~10–20 Å), можно заключить, что эффективному окислению подвергается не

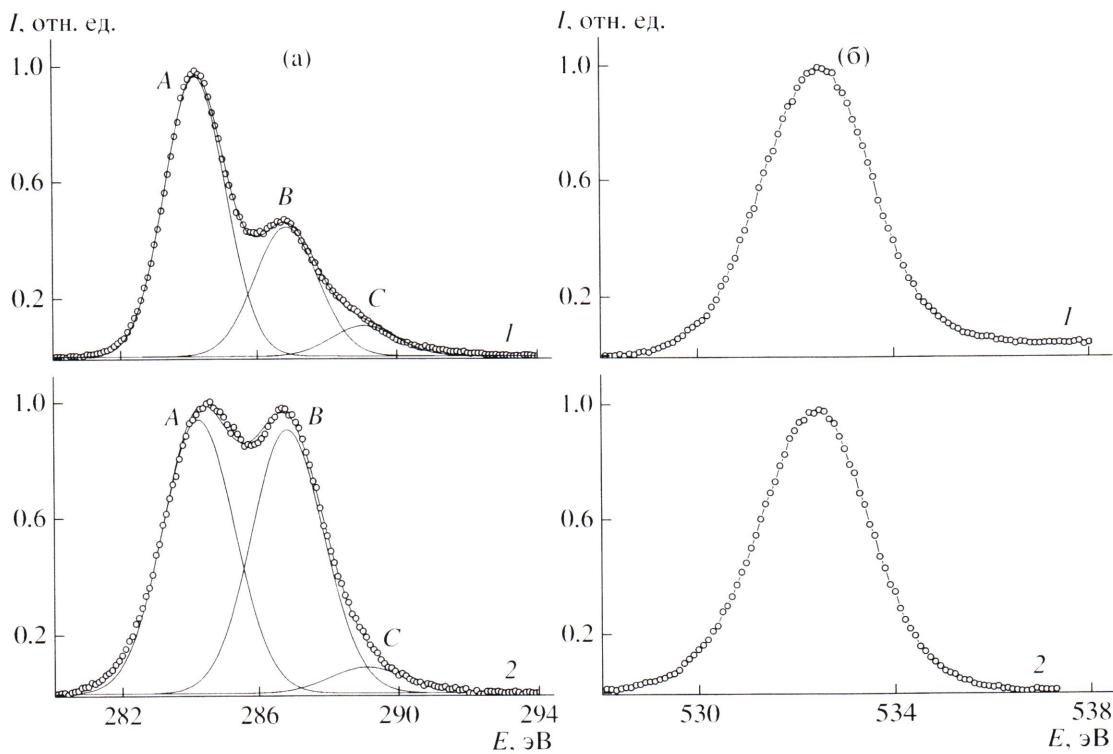


Рис. 2. Рентгеноэлектронные Cls- (а) и Ols- (б) спектры окисленных углеродных нанотруб (1) и окиси графита C₄O (2). Пояснения в тексте.

более двух-трех поверхностных слоев углеродных нанотруб.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТЕПЛОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЦИАНОВОГО ЭФИРА

На первом этапе работы было исследовано влияние углеродных нанотруб на процесс отверждения термореактивной смолы цианового эфира. Эта смола, используемая в качестве связующего для изготовления ПКМ, позволяет получить после отверждения композит с повышенной деформационной теплостойкостью. Температура стеклования ненаполненной отверженной композиции достигает 250°C, что превышает T_c для теплостойких эпоксидных полимеров, широко применяемых в конструкционных ПКМ в настоящее время. Для изготовления образцов использовали окисленные углеродные нанотрубы и образцы, отожженные при 400°C в атмосфере аргона для удаления основного количества кислородсодержащих поверхностных групп. Наполненную термореактивную композицию готовили перетиранием навесок материала, содержащего угле-

родные нанотрубы и смолу, в ступке при комнатной температуре до получения однородной смеси. Были получены три композиции, содержащие 20, 33.3 и 50% окисленных углеродных нанотруб по массе.

Процесс отверждения композиции исследовали методом ДСК на установке DSC 822 швейцарской фирмы "Mettler Toledo" в условиях динамического нагрева со скоростью 10 град/мин. Результаты ДСК (рис. 3) показали, что реакция отверждения контрольной композиции, не содержащей углеродные нанотрубы, сопровождается мощным экзотермическим тепловым эффектом (~730 Дж/г). В заданных условиях нагрева он наблюдается в интервале 170–320°C. После введения в композицию 20% окисленных углеродных нанотруб происходит резкое снижение величины теплового эффекта с одновременным смещением температурного интервала реакции полимеризации в область пониженных температур. Дефицит теплового эффекта с учетом содержания наполнителя составил ~325 Дж/г. Увеличение в композиции наполнителя, содержащего на поверхности значительное количество активных кислородсодержащих групп, приводит к дальнейшему сме-

щению температурной области реакции и непропорциональному снижению величины основного экзотермического теплового эффекта. Одновременно появляется и по мере увеличения степени наполнения возрастает величина дополнительного экзотермического теплового эффекта в интервале 70–130°C. В результате активное влияние углеродных нанотруб на реакцию отверждения полностью лишает композицию способности отверждаться.

Отрицательное влияние кислородсодержащих групп на процесс отверждения удалось значительно снизить при использовании в качестве наполнителя окисленных углеродных нанотруб, отожженных в инертной атмосфере. Чтобы избежать перегрева и уменьшить вероятность образования дефектов в образцах при их отверждении, использовали плавный нагрев по ступенчатому режиму с конечной температурой 230°C. Отверждение проводили в атмосфере аргона при давлении чуть выше атмосферного. Композит, изготовленный из отожженных углеродных нанотруб, характеризовался блестящей поверхностью с однородным черным цветом. Структура поверхности излома этого композита исследована методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на микроскопе "Solver-Pro". Типичное изображение представлено на рис. 4. Высота анизотропных борозд на поверхности не превышает 20 нм и может быть обусловлена углеродными нанотрубами, внедренными в матрицу. Каких-либо агломератов нанотруб на изломе композита обнаружено не было.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПКМ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБАМИ

Понижение концентрации окисленных нанотруб, используемых в качестве структурного модификатора, до уровня менее 1% позволило провести отверждение по стандартной методике и получить ПКМ на основе теплостойкой смолы цианового эфира и углеродного армирующего наполнителя ЭЛУР. Модификатор вводили многократной пропиткой углеродных волокон армирующего наполнителя из разбавленного раствора смеси смолы цианового эфира и углеродных нанотруб в ацетоне до получения расчетного содер-

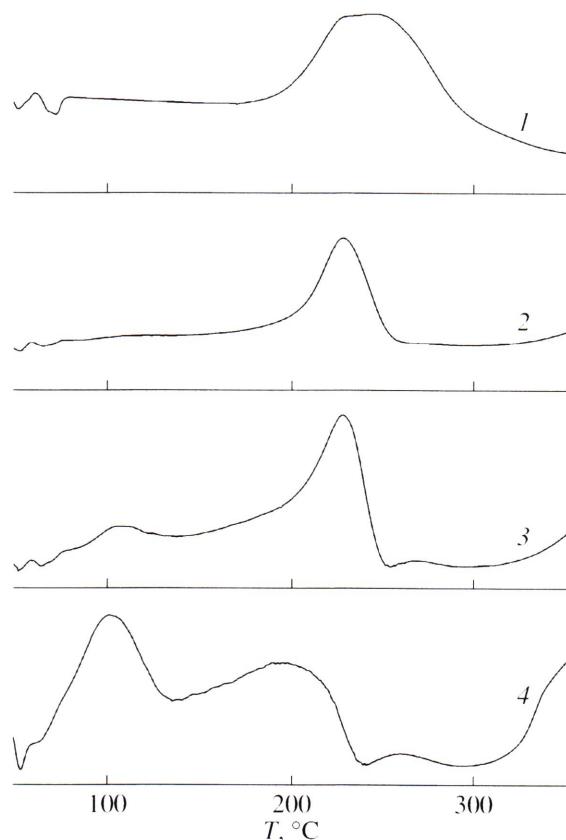


Рис. 3. Зависимость удельной мощности теплового эффекта отверждения композита из полимера на основе цианового эфира с концентрацией окисленных углеродных нанотруб 0 (1), 20 (2), 33 (3) и 50% (4).

жания нанотруб на поверхности углеродных волокон. Образцы углепластика формировали методом прямого прессования по режиму, выбранному ранее для немодифицированного углепластика и обеспечивающему наиболее полное отверждение полимерной матрицы в материале.

Влияние содержания окисленных углеродных нанотруб, используемых в качестве модификатора, на механические свойства углеродных ПКМ

Содержание модификатора в образцах ПКМ, %	Предел прочности, ГПа		Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$, ГПа
	при изгибе $\sigma_{изг}$	при сжатии $\sigma_{сж}$	
0	1.12/1.10	8.95/7.90	102.64/96.66
0.25	1.42/1.16	9.13/9.09	134.43/125.13
0.50	1.26/1.27	9.97/8.99	118.89/111.36
1.00	1.27/1.16	9.37/9.18	114.39/105.63

Примечание. Первая цифра соответствует величине, измеренной при 20°C, вторая – при 180°C.

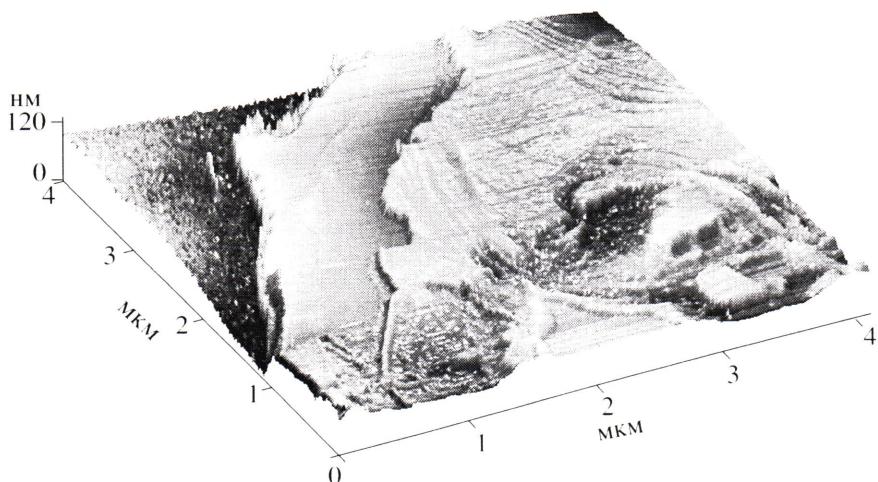


Рис. 4. Трехмерное АСМ-изображение поверхности излома образцов композита на основе смолы циано-вого эфира и углеродных нанотруб.

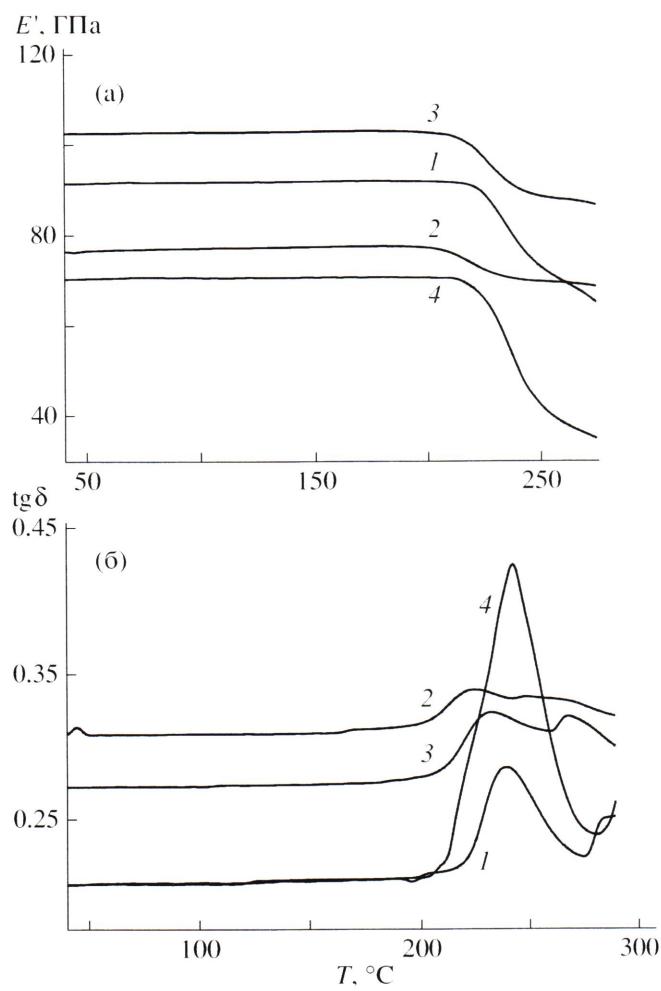


Рис. 5. Температурная зависимость динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) ПКМ с содержанием углеродных нанотруб 0 (1), 0.25 (2), 0.50 (3) и 1.0% (4).

Отверженные образцы ПКМ исследовали методом ТМА с помощью анализатора ТМА 840 фирмы “Mettle Toledo” в интервале 25–300°C при нагревании со скоростью 5 град/мин. Образцы испытывали в режиме трехточечного изгиба при воздействии переменной нагрузки (минимальная – 0.3 Н, максимальная – 0.8 Н) с частотой 1 Гц. Результаты ТМА, приведенные на рис. 5, показали, что максимальной температурой стеклования обладают образцы, не содержащие модификатора поверхности наполнителя, и образцы с содержанием 1% углеродных нанотруб, а максимальным уровнем жесткости (динамического модуля упругости E') – образцы, содержащие 0.50% углеродных нанотруб. Следует отметить, что в образцах, содержащих 0.50 и 0.25% углеродных нанотруб, высокий уровень жесткости матрицы сохраняется в высокоэластическом состоянии в интервале 240–260°C, а интенсивность релаксационного перехода, характеризуемая тангенсом угла механических потерь $\text{tg } \delta$, снижается.

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ определяли на испытательной машине “Тиратест-2300”. Измерение разрушающего напряжения и модуля упругости при трехточечном изгибе образца проводили на испытательной машине “Инстрон”. Результаты исследования механических свойств представлены в таблице. Анализ этих результатов показал, что обработка углеродного армирующего наполнителя способствует увеличению уровня прочности при изгибе и сжа-

тии и модуля упругости при изгибе, а также степень их сохранения при повышенной ($\geq 180^\circ\text{C}$) температуре. Наибольший эффект наблюдается в образцах, содержащих в своем составе 0.25 и 0.50% углеродных нанотруб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможности использования многослойных углеродных нанотруб, синтезированных методом электродугового испарения графита, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе теплостойкой смолы цианового эфира и углеродного армирующего наполнителя. Окисление поверхности углеродных нанотруб оказывает отрицательное влияние на процесс полимеризации смолы, однако при сравнительно низкой концентрации нанотруб в матрице (~0.50%) отмечается существенное улучшение механических свойств углепластикового материала. Углеродные нанотрубы улучшают механические свойства матрицы и способствуют увеличению термической стойкости ПКМ.

Мы благодарим О.Г. Абросимова за электронно-микроскопические изображения окисленного образца нанотруб, Е.М. Пажетнова и А.И. Боронина за измерения рентгеноэлектронных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salvat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forró L., Benoit W., Zuppiroli L. // Appl. Phys. A. 1999. V. 69, № 3. P. 255.
2. Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O. // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 334. P. 173.
3. Breuer O., Sundararaj U. // Polym. Compos. 2004. V. 25, № 6. P. 630.
4. Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B. // Compos. Sci. Tech. 2002. V. 62. P. 1993.
5. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934.
6. Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И., Синяков Д.Е., Новосельцев О.А., Трубин С.В., Кравченко В.С., Мазалов Л.Н. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 1. С. 193.
7. Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И., Синяков Д.Е., Чувилин А.Л., Гутаковский А.К., Мазалов Л.Н. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 8. С. 974.
8. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Romanenko A.I., Chuvalin A.L., Rudina N.A., Shubin Y.V., Yudanov N.F., Guse'nikov A.V. // Appl. Phys. A. 2001. V. 71, № 4. P. 481.
9. Bahr J.L., Tour J.M. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1952.
10. Ramm M., Ata M., Brzezinka K.-W., Gross T., Unger W. // Thin Solid Films. 1999. V. 354, № 1–2. P. 106.

Study of Thermal and Mechanical Properties of Composites Based on Arc-Grown Carbon Nanotubes and Heat-Resistant Cyanoether Binder

A. V. Okotrub^a, N. F. Yudanov^a, V. M. Aleksashin^b, L. G. Bulusheva^a, O. A. Komarova^b, U. O. Kostas^a, P. N. Gevko^a, N. V. Antyufeeva^b, S. I. Il'chenko^b, and G. M. Gunyaev^b

^a Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia

^b All-Russia Institute of Aviation Materials,
ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russia

e-mail: spectrum@che.nsk.su

Abstract—Multi-walled carbon nanotubes synthesized by means of arc evaporation of graphite were used to prepare composites with a heat-resistant binder based on cyanoether. To increase the homogeneity of distribution of nanotubes in the polymer matrix, the carbon material was cleaned of graphite particles and amorphous carbon with a potassium permanganate solution in concentrated sulfuric acid. By means of X-ray photoelectron spectroscopy, it was shown that the proposed purification procedure leads to the grafting of oxygen-containing groups to the surface of carbon nanotubes. By means of differential scanning calorimetry, it was revealed that the oxide overcoat on the nanotube surface exerts an influence on the character of binder polymerization. The mechanical properties of a carbon-reinforced plastic with different nanotubes contents were measured. It was shown that the admixture of 0.25–0.50% carbon nanotubes improves the mechanical characteristics of carbon-reinforced plastics by 10–20%.