

Использование углеродных нанотрубок для увеличения теплостойкости эпоксидных связующих

**С. В. Кондрашов, Т. П. Дьячкова, В. А. Богатов, И. А. Мансурова,
П. С. Мараховский, И. А. Мокрецова, А. С. Фокин**

Предложена схема получения нанокompозита — функционализированная углеродная нанотрубка (ФУНТ)/нековалентно присоединенный диамин. Нанокompозит исследован методами термомеханического анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что отверждение эпоксидных связующих нанокompозитом позволяет достигнуть более высокой теплостойкости матрицы эпоксидной матрицы без уменьшения ее деформационных характеристик.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эпоксидные связующие, теплостойкость.

Procedure of preparation nanocomposite — functional carbon nanotube/noncovalently attached diamine is shown. Nanocomposite has been researched by thermomechanical analysis and IR-spectroscopy. Found that nanocomposite curing epoxy achieves higher matrix's thermal stability without reducing its deformation characteristics.

Key words: carbon nanotubes, conversion rate, elasticator, thermal endurance.

Введение

Одной из актуальных задач авиационного материаловедения является задача разработки теплостойких связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения. Использование для решения этой задачи традиционных подходов, создание связующих с максимально возможно частой сеткой химических сшивок, не всегда приводят к желаемому результату. С увеличением частоты сетки, одновременно с повышением температуры стеклования, происходит уменьшение разрывной деформации и ударной вязкости полимерной матрицы, что отрицательно сказывается на свойствах ПКМ. Согласно [1] предел прочности определяется балансом между частотой химических сшивок, обеспечивающих увеличение модуля упругости и температуры стеклования, и количеством узлов физической сетки зацепления, обеспечивающих равномерное перераспределение напряжений между узлами химической сетки в результате протекания процессов релаксации. Поэтому при одина-

ковом количестве узлов физической сетки с увеличением частоты сшивок предел прочности растет, а затем, когда частота химических сшивок становится достаточно плотной для “замораживания” релаксационных процессов, прочность падает.

Одним из возможных вариантов решения данной задачи является модификация эпоксидных связующих ФУНТ. Анализ литературы [2 – 6] показывает, что такая модификация может приводить к одновременному увеличению, как теплостойкости, так и физико-механических характеристик.

В настоящее время общепризнанно [2 – 6], что наибольшего эффекта усиления эпоксидных композиций можно добиться использованием нанотрубок, поверхность которых функционализирована аминогруппами, что вполне естественно, так как аминогруппы эффективно раскрывают эпоксидные циклы и обеспечивают ковалентное присоединение молекул олигомера к поверхности УНТ. При этом температура стеклования модифицированного олигомера определяется не только химическим строением амина, который используется для функционализации

поверхности УНТ, но и основного отвердителя эпоксидного олигомера.

Авторы [2] в качестве аминов для функционализации поверхности УНТ использованы: этилендиамин, 1,6-гександиамин, 4,4-диаминодифенилметан, 4,4-диамино-дициклогексилметан. Отверждение композиций проходило при температуре 70°C в течение 6 часов, отвердитель JX-011 (2-[(дифенилметокси)метил]оксиран). Предел прочности при изгибе у полученных эпоксиананокомпозитов оказался существенно выше (более чем на 100%) чем у исходных образцов (58,5 МПа). Существенно увеличивается величина разрывной деформации. При этом температура стеклования нанокомпозитов оказалась на 5–10 °C ниже, чем у исходной смолы (76 °C) для всех исследованных типов отвердителей за исключением 4,4-диамино-дициклогексилметана. В этом случае температура стеклования возросла на 8°C.

В [3, 4] предложен простой способ функционализации нанотрубок аминогруппами, суть которого заключается в том, что предварительно карбоксилированные трубки подвергаются ультразвуковому диспергированию в толуилендиамине с последовательной добавкой перекиси бензоила и иодида меди.

При отверждении эпоксидной смолы, модифицированной такими трубками в концентрации 0,5%, толуилендиамином при температуре 177°C в течение 4 часов (то есть в условиях достижения практически полной конверсии) наблюдается увеличение: модуля упругости при растяжении на 24,6%; прочности при растяжении на 21%; разрывной деформации на 39%.

Повышение физико-механических характеристик сопровождается уменьшением температуры стеклования с 170 до 159°C.

Для функционализации карбоксилированных УНТ в [5] использован бис (p-аминоциклогексил (AMICURE). Исследование нанокомпозита (отвердитель EPONW отверждение 60 мин при 100°C, 120 мин при 175°C, концентрация УНТ 1%) показало, что по сравнению с исходными образцами его прочность возрастает на 25%, удлинение на 30%, а модуль упругости при растяжении увеличивается на 30%. Температура стеклования увеличивается на 10–12°C.

Авторы [6] показали высокую эффективность функционализации УНТ 3-аминопропилтриэтоксисиланом. При отверждении такой системы полиамидоамином происходит увеличение предела прочности нанокомпозита на 18%. Прирост предела прочности наблюдался на фоне повышения температуры стеклования от 76,8°C до 84,2°C.

Описанные закономерности можно объяснить, если рассматривать углеродную нанотрубку, как твердофазный отвердитель эпоксидных олигомеров.

В процессе отверждения аминные группы, ковалентно присоединяют молекулы олигомера к поверхности УНТ. Теплостойкость модифицированного связующего может быть существенно увеличена при использовании в качестве модификатора амина, обеспечивающего более высокую температуру стеклования, чем основной отвердитель композиции, что решает поставленную выше задачу увеличения теплостойкости без потери физико-механических свойств.

Цель настоящей работы — исследование возможности увеличения теплостойкости эпоксидного связующего конструкционного назначения путем использования в составе отвердителя нанокомпозита — ФУНТ с нековалентно присоединённым амином.

Синтез нанокомпозита

На первом этапе синтеза был получен нанокомпозит ФУНТ/4,4-диаминодифенилсульфон (ДАДФС). Карбоксилированные УНТ (производство ООО “Нанотехцентр” г. Тамбов) и ДАДФС в массовом соотношении 1 : 10–30, подвергали совместному ультразвуковому (УЗ) диспергированию в ацетоне в течение 60 мин при температуре 50 °C. Полученную дисперсию фильтровали, а осадок нагревали до 80°C для полного удаления ацетона.

Для получения модифицированного связующего в дисперсный порошок добавляли эпоксидную смолу ЭД-22 в соотношении 100 массовых частей (далее м.ч.) на 15 м.ч. отвердителя. Остатки ацетона удаляли вакуумированием при температуре 100°C до полного прекращения выделения пузырьков из реакционной смеси. После охлаждения композиции до комнатной температуры в нее вводили триэтилалюминат (ТЭАТ) в соотношении 5 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидной смолы. Полученную композицию перемешивали в течение 5 мин. С помощью магнитной мешалки, разливали в формы и отверждали по режиму: 100°C — 60 мин, 160°C — 240 мин.

Следует отметить, что совместное введение в эпоксидную смолу обоих отвердителей приводило к немедленному появлению рыхлых агрегатов. Поэтому в качестве образцов сравнения при определении термомеханических и физико-механических характеристик были выбраны композиции: ЭД-22/ТЭАТ (100 м.ч./10 м.ч.) и ЭД-22/ДАДФС (100 м.ч./30 м.ч.).

Методика эксперимента

Структуры исходных карбоксилированных углеродных нанотрубок и нанокомпозита ФУНТ/ДАДФС исследовали с использованием просвечива-

ющей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 100 (ускоряющее напряжение 70 кВ). Теплофизические свойства нанокompозита (температуру и удельную теплоту плавления) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на сканирующем калориметре DSC 204 F1 фирмы "Netzsch". Динамический механический анализ полученных образцов проводили на приборе DMA 242C "Netzsch" (Германия): максимальная динамическая нагрузка — 8 Н, максимальная статическая нагрузка — 8 Н, тип прободержателя — 3-х точечный изгиб, частота — 1 Гц, амплитуда — 30 мкм, скорость нагрева — 3 К/мин, температурный диапазон — 20 – 200 °С, атмосфера — аргон. Физико-механические испытания на изгиб — по ГОСТ 25.604-82, скорость нагружения составляла 2 мм/мин. Спектральные исследования нанокompозита карбоксилированные УНТ/ДАДФС в ИК-диапазоне — с использованием ИК-Фурье спектрометра Infracuum FT-801. Для спектральных исследований 0,5 г карбоксилированных УНТ "Таунит-М" (0,8 ммоль COOH-групп на 1 г УНТ) и 4,5 г ДАДФС поместили в 100 мл ацетона, подвергли УЗ-обработке в течение 1 часа. Полученную реакцию смесь пропускали через фильтр. Отфильтрованный материал, промывали ацетоном для удаления непрореагировавшего ДАДФС и высушивали при температурах 60, 120, 140, 180°С.

Результаты

На рис. 1 приведены микрофотографии ПЭМ исходных ФУНТ и нанокompозита ФУНТ/ДАДФС. Диаметр углеродных трубок до функционализации составляет 20 нм, после — 40 нм. Увеличение диаметра углеродных нанотрубок свидетельствует о равномерном их покрытии ДАДФС.

На рис. 2 приведены ДСК-кривые плавления ДАДФС и нанокompозита ФУНТ/ДАДФС (содержание ФУНТ 1 масс.%). Анализ представленных результатов показывает, что теплота плавления нанокompозита на 28% меньше, чем для ненаполненной матрицы. Кроме того пик поглощения тепла для нанокompозита сдвинут в сторону меньших температур на 10°С.

Рентгенофазовый анализ показал, что нанокompозит ДАДФС/10% масс. ФУНТ является рентгеноаморфным.

На рис. 3 приведены спектральные характеристики: карбоксилированных нанотрубок, ДАДФС, а также ИК-спектры нанокompозитов, состоящих из карбоксилированных нанотрубок/ДАДФС, термообработанных при 120 и 180°С.

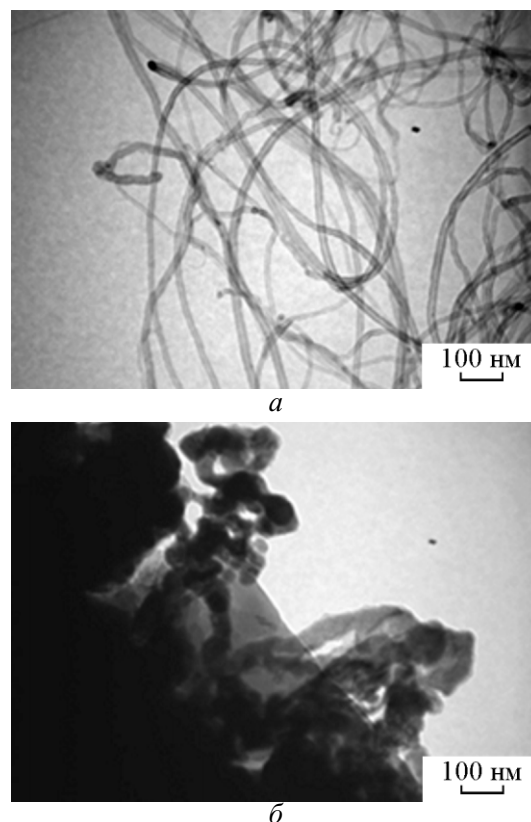


Рис. 1. ПЭМ: а — исходные ФУНТ, б — нанокompозит ФУНТ/ДАДФС.

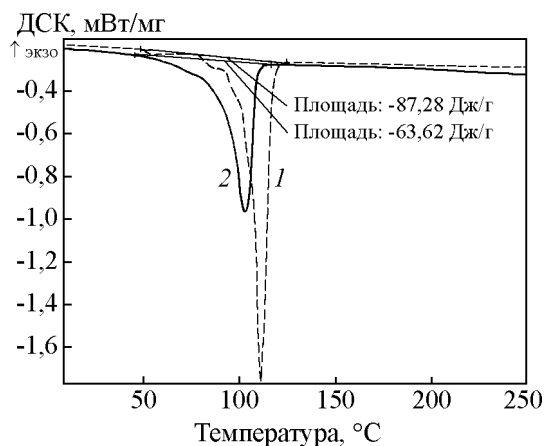


Рис. 2. ДСК кривые плавления: 1 — ДАДФС, 2 — нанокompозит ФУНТ/ДАДФС.

Анализ спектров показывает, что во всех материалах присутствуют алкильные группы — остатки молекул углеводородов, используемых при CVD-синтезе УНТ. Также в материалах содержатся карбоксильные и гидроксильные группы, что указывает на наличие поверхностных карбоксильных групп.

Взаимодействие карбоксилированных УНТ (ФУНТ) с ДАДФС не сопровождается кардинальными

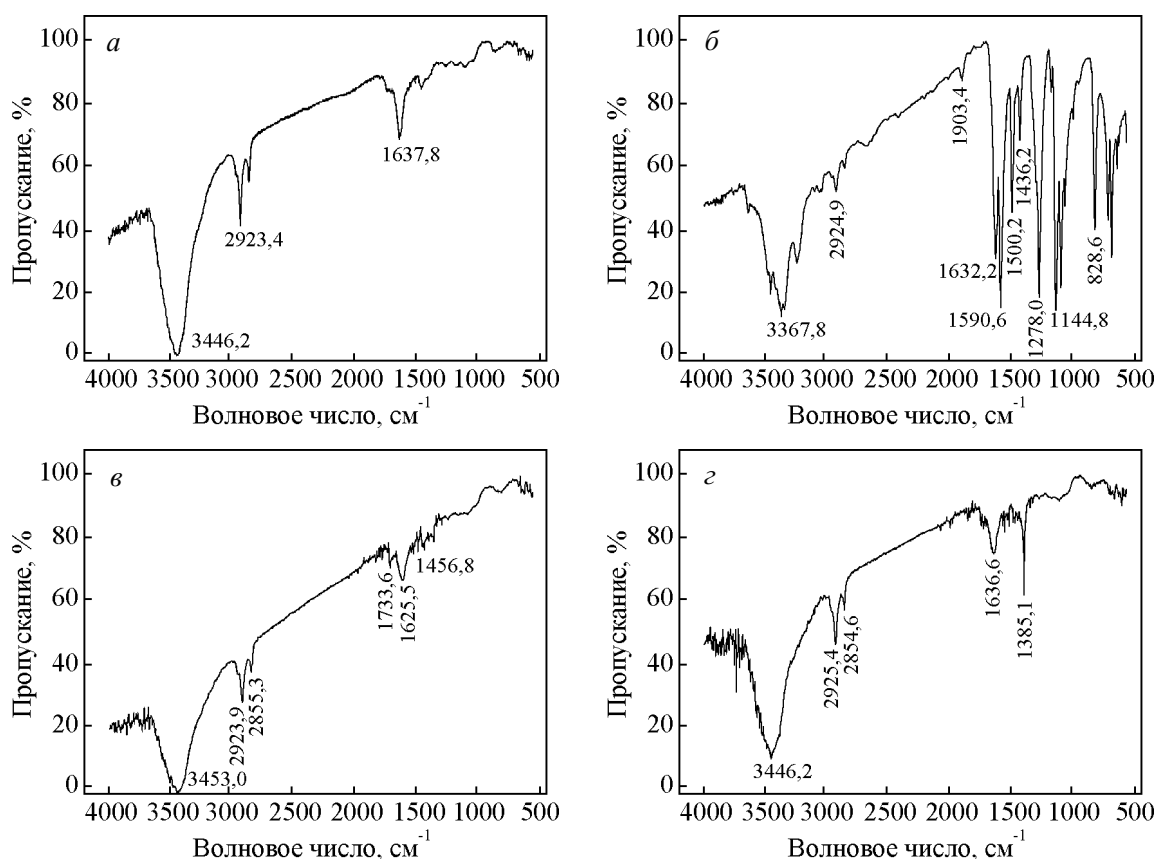


Рис. 3. ИК-спектры: *а* – карбоксилированные нанотрубки, *б* – ДАДФС, *в*, *г* – нанокompозит карбоксилированные УНТ/ДАДФС термообработанный при температурах 120 и 180°C, соответственно

изменениями ИК-спектра. На нем появляются малоинтенсивные пики, соответствующие C–N-валентным колебаниям и колебаниям пара-дизамещенных ароматических циклов, к которым относится ДАДФС, то есть возможно образование минимального количества химических связей. Скорее всего, в данном случае реализуются все возможные варианты кислотно-основного взаимодействия. При нагревании ФУНТ с ДАДФС происходит увеличение интенсивности указанных пиков, а также появляются дополнительные линии, подтверждающие наличие связей C–N и арил-SO₂-арил. Выраженный пик, соответствующий C–N-связи присутствует лишь на ИК-спектре образца обработанного при температуре 180°C. Таким образом, можно предполагать, что реакция амидирования карбоксилированных УНТ с ДАДФС возможна при температуре порядка 180°C, но протекает она в небольшой степени, так как на ИК-спектре продукта реакции присутствует лишь одна выраженная полоса амидной связи. Если бы реакция проходила с достаточной степенью превращения, то таких полос должно было быть несколько.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно предположить, что в исследованной

системе реализуется не амидирование ФУНТ, а кислотно-основное взаимодействие между карбоксильными группами УНТ и аминогруппами ДАДФС (рис. 4*а*). Структура продуктов этого взаимодействия может быть различной, например, рис. 4*б* или *в*.

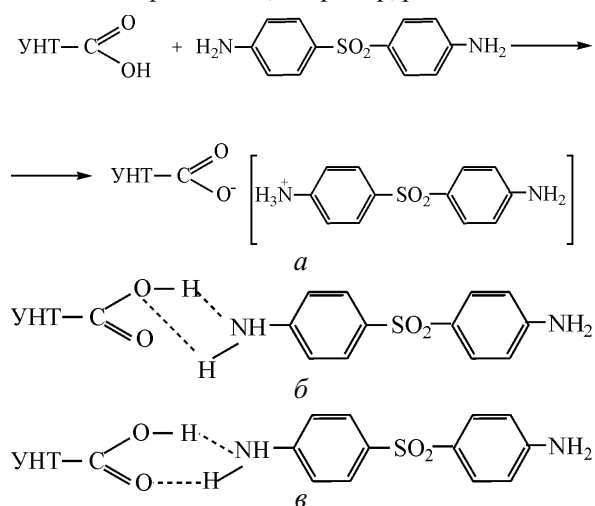


Рис. 4. *а* – Кислотно-основное взаимодействие между карбоксильными группами УНТ и аминогруппами ДАДФС, *б*, *в* – структура продуктов этого взаимодействия.

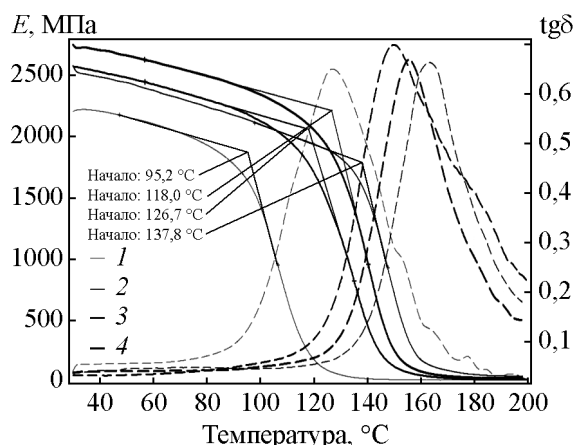


Рис. 5. Термомеханические кривые исходной ЭД-22/ТЭАТ (1) и модифицированных композиций: 2 – ЭД-22/ТЭАТ + ДАДФС + 1 м.ч. УНТ; 3 – ЭД-22/ТЭАТ + ДАДФС + 1,5 м.ч. УНТ; 4 – ЭД-22/ТЭАТ + ДАДФС + 0,5 м.ч. УНТ.

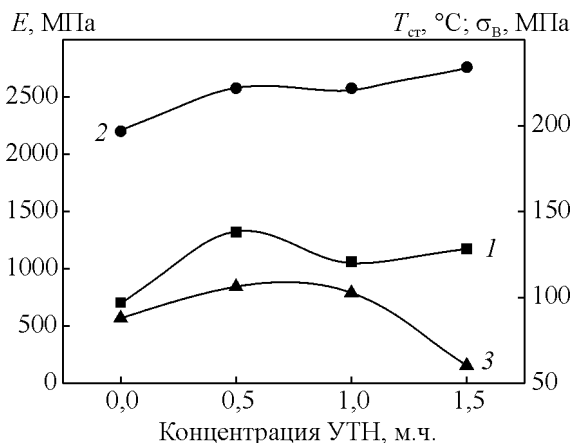


Рис. 6. Зависимости температуры стеклования $T_{ст}$, модуля упругости E и предела прочности σ_B от концентрации ФУНТ.

Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь образцов исходной композиции ЭД-22/ТЭАТ (100/10 м.ч.) и полученных эпоксинанокмпозитов с различной концентрацией ФУНТ представлены на рис. 5. При использовании описанного выше способа модификации температура стеклования эпоксинанокмпозита содержащего 0,5% ФУНТ на 41°C превышает температуру стеклования исходной композиции. Повышение температуры стеклования сопровождается увеличением модуля упругости.

На рис. 6 приведены зависимости температуры стеклования, модуля упругости и предела прочности от концентрации ФУНТ. Анализ полученных результатов показывает, что максимальное значение температуры стеклования эпоксинанокмпозита

достигаются при содержании ФМУНТ 0,5%. С увеличением концентрации от 0,5 до 1% температура уменьшается от 137 до 120°C, а при содержании 1,5% ФМУНТ в эпоксидной матрице температура стеклования достигает значения 128°C. Предел прочности нанокмпозита остается практически постоянным в интервале концентраций 0,5 – 1% ФМУНТ и составляет $107 \pm 4,8$ МПа, что превышает предел прочности исходных композиций ЭД-22/ТЭАТ и ЭД-22/ДАДФС, которые составляют 88 ± 5 и $79 \pm 6,7$ МПа, соответственно. Таким образом, модификация исходного связующего существенно увеличила его температуру стеклования, а предел прочности повысился на 20%. Анализ диаграмм напряжение – удлинение показывает, что прирост прочности достигается за счет незначительного (8%) увеличения модуля упругости и существенного (25%) увеличения удлинения исследуемых нанокмпозитов.

Обсуждение результатов

Результаты ПЭМ и ДСК-анализа теплофизических характеристик нанокмпозитов, позволяют сделать вывод о том, что ДАДФС в процессе приготовления нанокмпозита сорбируется на поверхности УНТ, при этом композит является ренгеноаморфным. Уменьшение температуры плавления нанокмпозита позволяет предположить существование взаимодействия между поверхностью ФУНТ и молекулами ДАДФС.

Изменения термо- и физико-механических свойств эпоксидного связующего при его модификации УНТ с нековалентно присоединенным амином, оказываются аналогичными изменениям, которые получены при использовании ФУНТ с ковалентно присоединенными аминогруппами.

В модифицированных связующих происходит одновременное увеличение температуры стеклования, модуля упругости, разрывной деформации.

Данный результат на первый взгляд является парадоксальным. Обычно, наполнение полимерной матрицы высокомолекулярным наполнителем приводит к увеличению модуля упругости, которое сопровождается уменьшением относительной деформации [7]. Использование в составе связующих активных разбавителей (например ДЭГ-1) приводит к увеличению деформационных характеристик матрицы и сопровождается уменьшением модуля упругости и температуры стеклования [8].

Возможное объяснение указанного противоречия состоит в существенном изменении структуры полимерной матрицы в окрестности ФУНТ. Наличие локализованных областей с более высокой концент-

Сравнение физико- и термо-механических свойств эпоксинаноксидных композитов

Состав эпоксинаноксидных композитов	Температура стеклования, °С	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Источник
Исходная композиция (дигляцидиловый эфир на основе бисфенола F)	170,15	2,0	72,6	5,4	[3]
Модификация 0,5% УНТ	164,64	2,3	71,5	4,6	[3]
Модификация 0,5% АУНТ*	158,86	2,5	88,5	7,5	[3]
Исходная композиция (дигляцидиловый эфир на основе бисфенолола А)	—	3,29	63,8	7,35	[10]
Модификация 0,1% УНТ	—	3,35	62,5	7,25	[10]
Модификация 0,1% АУНТ*	—	3,5	69	7,7	[10]

* УНТ функционализированные аминогруппами (первая композиция — толуилендиамин, вторая — полиамином).

рацией отвердителя в окрестности УНТ приводит к нарушению стехиометрии и образованию линейных полимерных цепочек [9]. Естественно, что по сравнению с трехмерно-сшитой структурой полимерной матрицы, такие области обладают большей склонностью к протеканию релаксационных процессов. Можно предположить, что увеличение деформации связано с уменьшением частоты сетки химических сшивок. Падение величины модуля упругости, которое связано с этим уменьшением компенсируется его увеличением в результате роста связи поверхности ФУНТ с полимерной матрицей за счет образования ковалентных связей между функциональной группой и эпоксидным циклом. Подтверждением выдвинутого предположения могут служить данные [3, 10], в которых сравнивали эффективность модификации эпоксидных смол различными типами нанотрубок (таблица).

Модификация эпоксидных смол исходными нанотрубками приводит к увеличению модуля упругости и падению относительного удлинения. Таким образом, нефункциализованные УНТ “работают” как обычный высокомодульный наполнитель. Модификация эпоксидных систем УНТ функционализированными аминогруппами приводит к одновременному росту, как модуля упругости, так и удлинения эпоксинаноксидных композитов.

Возможным доказательством наличия в полимерной матрице эпоксинаноксидного композита локальных областей с меньшей степенью сшивки является уменьшение температуры стеклования в условиях отверждения достаточных для достижения полной конверсии. Что согласуется с результатами работ [3, 11].

Выводы

Функциализованные различными функциональными группами УНТ могут быть использованы для

повышения теплостойкости эпоксидных связующих конструкционного назначения, а также для эластификации теплостойких связующих, имеющих малую разрывную деформацию.

Использование ФУНТ в качестве модификаторов теплостойких эпоксидных связующих является перспективным направлением исследований.

Работа поддержана грантом РФФИ 11-03-00676-а.

Литература

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995, 275 с.
2. Jianfeng Shen, Weishi Huang, Liping Wu, Yizhe Hu, Mingxin Ye. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2007, v. 67, no. 15 – 16, p. 3041 – 3050.
3. Shiren Wang, Zhiyong Liang, Tina Liu, Ben Wang, Chuck Zhang. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. *Nanotechnology*, 2006, v. 17, no. 6, p. 1551 – 1557.
4. Shiren Wang, Richard Liang, Ben Wang, Chuck Zhang. Covalent addition of diethyltoluene diamines onto carbon nanotubes for composite application. *Polymer composites*, 2009, v. 30, no. 8, p. 1050 – 1057.
5. Zhy J., Peng H., Rodriguez F., Margrave J.L., Khabashesky V.N., Imam A.M., Lozano K., Barera E.V. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes. *Advanced functional materials*, 2004, v. 14, is. 7, p. 643 – 648.
6. Jeong Tai Kim, Hee-Cheul Kim, Sun-Kuk Kim And John Kathi. 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites. *Composite Materials*, 2009, v. 43, no. 22, p. 2533 – 2541.

7. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006, 624 с.
8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008, 558 с.
9. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982, 230 с.
10. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. Composites Science and Technology, 2005, v. 65, p. 2300 – 2313.
11. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками. Авиационные материалы и технологии, 2011, № 2, с. 31 – 37.

Статья поступила в редакцию 13.09.2012 г.

Кондрашов Станислав Владимирович — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области нанотехнологии. E-mail: stasru_59@mail.ru.

Дьячкова Татьяна Петровна — Тамбовский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области химической технологии. E-mail: mashtatpetr@mail.ru.

Богатов Валерий Афанасьевич — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, кандидат технических наук, начальник лаборатории. Специалист в области конструкционной оптики, нанотехнологий, планарных наноразмерных покрытий. E-mail: glass627@viam.ru.

Мансурова Ирина Алексеевна — Вятский государственный университет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области химической технологии. E-mail: irinamansurova@mail.ru.

Мараховский Петр Сергеевич — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, инженер. Специалист в области теплофизических исследований, нанотехнологий, процессов теплообмена. E-mail: petr@bmstu@mail.ru.

Мокрецова Ирина Андреевна — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, инженер I-категории. Специалист в области теплофизических исследований, нанотехнологий, процессов теплообмена. E-mail: irina.a.mokretsova@gmail.com.

Фокин Андрей Сергеевич — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, инженер I-категории. Специалист в области теплофизических исследований, нанотехнологий, процессов теплообмена. E-mail: fanar6@mail.ru.